

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-226970

(43)Date of publication of application : 15.08.2003

(51)Int.Cl.

C23C 16/18
G11B 5/85
H01L 21/8242
H01L 27/105
H01L 27/108

(21)Application number : 2003-019678

(71)Applicant : ASM MICROCHEMISTRY OY

(22)Date of filing : 29.01.2003

(72)Inventor : AALTONEN TITTA
ALEN PETRA
RITALA MIKKO
LESKELAE MARKKU

(30)Priority

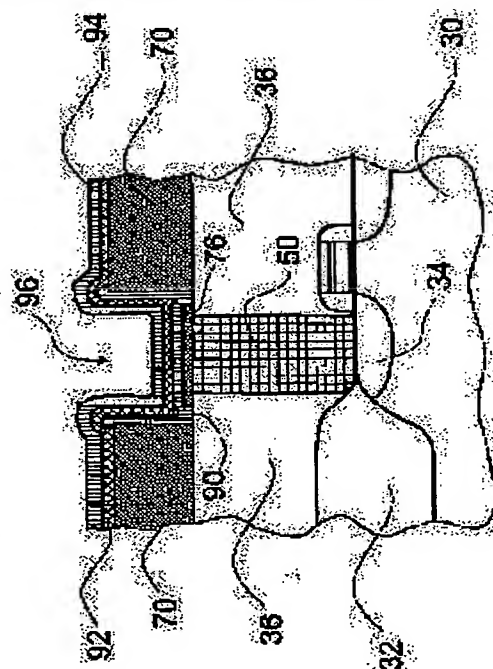
Priority number : 2002 066315 Priority date : 29.01.2002 Priority country : US

(54) METHOD OF DEPOSITING METAL THIN FILM BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of depositing a conductive noble metal thin film on a substrate generally by atomic layer deposition.

SOLUTION: As one embodiment, the substrate having a surface is supplied to a reaction chamber and a vaporized noble metal precursor is charged pulse in the reaction chamber. A molecular layer of the metal precursor of one or less layer is deposited on the substrate by bringing the vaporized precursor into contact with the surface of the substrate. In next step, the pulse of molecular oxygen-containing gas is supplied to the reaction chamber to react with the precursor on the substrate. The high quality metal thin film is deposited by the reaction of the metal with oxygen. As another one embodiment, a conductive layer is deposited to have a structure having via of high aspect ratio, groove or a partially swelled field or a structure having other same surface structures which make coarse.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] By atomic layer deposition, it is the approach of manufacturing a conductive noble-metals thin film on a substrate within a reactor, and a substrate is put on the reaction chamber in a reactor, The pulse of the noble-metals precursor evaporated in the reaction chamber is supplied, and the layer of the single molecule of the precursor of about one or less layer is formed on a substrate, The pulse of the 2nd reactant gas containing removing the superfluous vaporized noble-metals precursor from a reaction chamber, and oxygen so that oxygen may react with the precursor on a substrate An approach including repeating until the thin film of the thickness of removing supplying a reaction chamber, the 2nd superfluous reactant gas, and all reaction byproduct products from a reaction chamber and a request is obtained.

[Claim 2] The approach according to claim 1 the 2nd reactant gas contains free oxygen.

[Claim 3] The approach according to claim 2 free oxygen is an oxygen molecule.

[Claim 4] The approach according to claim 3 chosen from the group which noble metals become from a ruthenium, a rhodium, palladium, silver, a rhenium, an osmium, iridium, platinum, and gold.

[Claim 5] The approach according to claim 3 chosen from the group which a noble-metals precursor becomes from the metallocene compound of noble metals, and a beta-JIKETONATO compound.

[Claim 6] The approach according to claim 5 chosen from the group which a metallocene becomes from the derivative of the derivative of a bis(cyclopentadienyl)-ruthenium and a bis(cyclopentadienyl)-ruthenium, methylcyclopentadienyl (TORIMECHIRU) platinum, and (TORIMECHIRU) methylcyclopentadienyl platinum.

[Claim 7] A metalede beta-JIKETONATO compound A tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptane JIONATO) ruthenium (III), The derivative of a tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptane JIONATO) ruthenium (III), The approach according to claim 5 chosen from the group which consists of a derivative of a bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptane JIONATO) ruthenium (II) and a bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptane JIONATO) ruthenium (II).

[Claim 8] The approach according to claim 3 by which the 2nd reactant gas is supplied by carrying out pulse feeding of the oxygen in a reaction chamber.

[Claim 9] The approach according to claim 3 by which the 2nd reactant gas is supplied in a reaction chamber by carrying out pulse feeding of the mixture of oxygen and inert gas.

[Claim 10] The approach according to claim 3 supplied when the 2nd reactant gas disassembles the chemical containing the oxygen in a reactor with a catalyst.

[Claim 11] The approach according to claim 10 the chemical containing oxygen is H₂O₂ or organic peroxide.

[Claim 12] The approach according to claim 11 enforced according to the catalyst chosen from the group which decomposition with a catalyst becomes from palladium and platinum.

[Claim 13] The approach according to claim 3 supplied when the 2nd reactant gas forms oxygen within a reactor by decomposition of N₂O.

[Claim 14] The approach according to claim 3 by which a growth initiation layer is supplied on a substrate before making a noble-metals thin film deposit.

[Claim 15] The approach according to claim 14 a growth initiation layer contains a hydroxyl

group.

[Claim 16] The approach according to claim 15 a growth initiation layer is 2Oaluminum_3 thin film.

[Claim 17] The approach according to claim 15 a growth initiation layer is TiO_2 thin film.

[Claim 18] The approach according to claim 14 the thickness of a growth initiation layer is $10\text{\AA} - 20\text{\AA}$.

[Claim 19] The approach according to claim 14 manufactured by supplying H_2O_2 in a reaction chamber after placing a substrate into a reaction chamber, and before a growth initiation layer supplies the pulse of the vaporized noble-metals precursor.

[Claim 20] The approach containing two or more metals chosen from the group which a noble-metals thin film becomes from a ruthenium, a rhodium, palladium, silver, a rhenium, an osmium, iridium, platinum, and gold according to claim 3.

[Claim 21] The approach according to claim 20 a noble-metals thin film contains a ruthenium and platinum.

[Claim 22] The approach according to claim 21 a noble-metals thin film contains a part for a part for part I which adjoins a substrate and which essentially consists of a ruthenium, and part II of the top for part I which essentially consists of platinum.

[Claim 23] On a substrate, it is the approach of manufacturing a noble-metals thin film, and a substrate is placed in the reaction chamber in a reactor, The layer in which pulse feeding was carried out and the noble-metals precursor adsorbed on the substrate the noble-metals precursor evaporated in the reaction chamber is formed, It converts into a noble-metals layer by contacting the gas which contains oxygen in a substrate for the layer of removing the superfluous vaporized noble-metals precursor and the noble-metals precursor to which it stuck, An approach including repeating until it forms the thin film of the thickness of removing the gas containing superfluous oxygen, and all reaction byproduction products, and a request.

[Claim 24] The approach according to claim 23 oxygen is free oxygen.

[Claim 25] The approach according to claim 24 oxygen is an oxygen molecule.

[Claim 26] The 1st insulating layer is made to deposit on the silicon substrate which is the approach of manufacturing a capacitor in an integrated circuit, and has the doped field, A barrier layer is made [forming the conductive ingredient which penetrates an insulating layer and contacts a substrate,] to deposit on the field which the conductive ingredient exposed, An approach including growing up the 1st electrode layer which contains noble metals on a barrier layer according to an atomic layer deposition process, growing up the 2nd insulating layer on the 1st electrode layer, and growing up the 2nd electrode layer which contains noble metals on the 2nd insulating layer according to an atomic layer deposition process.

[Claim 27] An approach including making it react by turns [the gas and by turns] in which an atomic layer deposition process contains the noble-metals precursor and oxygen which evaporated the substrate front face according to claim 26.

[Claim 28] The approach according to claim 27 oxygen is free oxygen.

[Claim 29] The approach according to claim 28 oxygen is an oxygen molecule.

[Claim 30] The approach according to claim 26 a barrier layer contains the metal nitride layer grown up by atomic layer deposition on the front face which the electrical conducting material exposed.

[Claim 31] The approach according to claim 30 a barrier layer contains a silicon nitride tantalum.

[Claim 32] The approach containing the layer in which the 2nd insulating layer has the high dielectric constant grown up by atomic layer deposition according to claim 26.

[Claim 33] The approach according to claim 32 chosen from the group which the 2nd insulating layer becomes from barium titanate-strontium and tantalum oxide.

[Claim 34] How to be the approach of manufacturing a super-high density magnetic recording medium, and include forming the 1st ferromagnetic recording layer on a substrate, forming the non-magnetic layer which essentially on the 1st ferromagnetic recording layer consists of noble metals according to an atomic layer deposition process, and forming the 2nd ferromagnetic recording layer on a non-magnetic layer.

[Claim 35] The approach according to claim 34 an atomic layer deposition process includes making it react the noble-metals precursor and oxygen which evaporated the substrate front

face, and by turns.

[Claim 36] The approach according to claim 35 the thickness of a non-magnetic layer is about 1nm - 100nm.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of generally manufacturing a noble-metals (Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt) layer which is used for an integrated circuit (IC) and a magnetic-recording medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] The ruthenium is considered to be one of the most promising ingredients as a capacitor electrode of the dynamic random access memory (DRAM) which has Ta₂O₅ and/or (Ba, Sr) TiO₃ (BST) dielectric. A ruthenium is an electrode material which has possibility in non-volatile ferroelectric RAMs again. Many faults are connected with this concept although platinum has been widely used as an electrode material. For example, it is very difficult to carry out pattern formation of the platinum layer by etching, and platinum dissociates O₂ in an oxygen atom by the catalysis. Diffusing the formed oxygen in the barrier of a substrate, the barrier oxidizes and forms a resistive layer. On the other hand, patterning of the ruthenium thin film can be easily carried out by etching, it prevents oxidation by forming RuO₂, and this has good conductivity. Furthermore, Ru is an electrode material interesting [for the CMOS transistors of the future when SiO₂ will replace the high dielectric of k] on account of the high working-function nature. Although it is the best candidate for whom Ir fills the property of the oxygen diffusion barrier with Ru and the same reason, it is considered the candidate to whom other noble metals like Pt and Pd have a hope in the above-mentioned application. It is related with the definition of noble metals and is Encyclopedia. Although it says that Britanica is either of some metalization study elements with which noble metals have the resistance which was excellent to oxidation even in the elevated temperature and the group division has not become settled strictly, it usually thinks including a rhenium, a ruthenium, a rhodium, palladium, silver, an osmium, iridium, platinum, and gold. That is, he is the group of the VIIb group of the second and third sere of an element periodic table, a VIII group, and Ib group.

[0003] In addition to the application of an electrode, in the magnetic-recording technique which the demand to which Ru thin film raises recording density with both a read/write head and a record medium continually is increasing, the potential application is accepted in fixed elements (E. E. Fullerton, SolidState Technology, Sep. 2001, p. 87). For example, in the record medium combined in non-ferromagnetism, in order that Ru film of the thickness of three atomic layers may separate two ferromagnetic layers, it is used. In the long run, a vertical recording method (magnetized at right angles to a film surface) is expected to replace the inside of a current field, or the medium of a longitudinal direction. In order to make the record medium of the high performance which carries out perpendicular magnetization to a film surface, the multilayer structure which consists of magnetism [being ultra-thin (usually under pentatomic thickness)] and a non-magnetic layer has been proposed. For example, probably, Ru and Pd will be usable as a non-magnetic material here. The clear technical problem in the application of these magnetic-recording media is how to control thickness by atomic layer level to homogeneity covering a big substrate area.

[0004] The metalization technique in a current integrated circuit is based on copper

electroplating. However, a seed layer suitable on a diffusion barrier ingredient is required to perform an electrodeposited process with the sufficient result. Usually, it is made to deposit with physical vapor deposition the case of most copper itself, and is used as a seed layer ingredient. Although chemical vapor growth and a chemical approach like atomic layer deposition give a good step coverage by the copper seed layer, adhesion to the copper barrier usually becomes weak. Furthermore, the general problem about copper seed is that they oxidize easily, and needs a reduction step for the beginning of an electrolytic deposition process. Since, as for noble metals, the front face does not oxidize easily, they can be used as a seed layer of copper vacuum evaporation.

[0005] Current and Ru film are made to deposit with either a spatter or chemical vapor growth (CVD). The ALD process on which Ru film is made to deposit was not reported in spite of having been the property of the thin film deposited by ALD, the especially excellent step coverage (adjustment (conformality)), exact and easy thickness control, and the description that has value in the application with the above-mentioned homogeneity in a large area very much.

[0006] The main problem in development of the metal deposition by ALD Since the metal precursor which can be used for ALD is usually a compound in the condition that a metal is expensive and of having oxidized it was that there is no effective reducing agent (it Leskela(s) M. — Ritala and M. —) Atomic Layer Deposition, Handbook of Thin Film Materials (thin film material handbook), H. The volume on S.Nalwa, Academic Press, San Diego (2001), Vol.1, Chapter2, p.103. General technique was looking for the reducing agent from which the ligand of the metallic compounds which are remaining as it is in the form it having usually protonated besides removing a metal is removed. The simplest thing of this reaction is a process which uses a hydrogen radical as a reducing agent (A. Sherman, U.S. Pat. No. 5,916,365).

[0007] $ML_n(g) \rightarrow ML_{n-x}(\text{chemisorption})$ and here $x = 0 \dots n-1$ $ML_{n-x}(\text{chemisorption}) + (n-x)H(g) \rightarrow M(s) + (n-x)HL(g)$

[0008] Other reducing agents studied for ALD contain a disilane, diboron hexahydride, hydrogen, formaldehyde, and a zinc element. In the latter example, zinc removes the halogen ligand which carried out the form of volatile zinc halides, such as $ZnCl_2$.

[0009] Aoyama etc. examined the CVD process on which an aiming at capacitor electrode ruthenium (Jpn.J.Appl.Phys.38(1999) pp.2194–2199) thin film is made to deposit. They used O_2 as reactant gas for decomposing a screw-(cyclopentadienyl) ruthenium ($Ru(Cp)_2$) and $Ru(Cp)_2$ gas as a ruthenium precursor. Changing growth temperature to 230 to 315 degrees C, the rate of sedimentation was a part for 25nm/at 315 degrees C. However, it was incorporated as an impurity with carbon and hydrogen harmful in the deposition film, therefore membranous resistance increased. Furthermore, general constraint of CVD methods, such as gaining a large area with homogeneity and a problem about exact thickness control, still remains. In addition, it is difficult to obtain the height of a good step coverage and membranous purity to coincidence.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A one division target of this invention is offering the new method of removing the problem of the conventional technique and manufacturing a metal thin film by ALD. It is offering the process in which the purpose of this invention manufactures a conductive noble-metals thin film by the atomic layer depositing method on a substrate at a detail.

[0011] The third purpose of this invention is offering the approach of manufacturing a super-high density magnetic recording medium. These and other purposes are attained by invention which explains and carries out an application for patent to below with the advantage exceeding the known process which is made clear from the following specifications.

[0012]

[Means for Solving the Problem] Now, we invented the new method of making a metal thin film deposit by ALD. Generally, this invention is suitable for depositing noble-metals thin films, such as a ruthenium, a rhodium, palladium, silver, a rhenium, an osmium, iridium, and platinum.

[0013] The metal thin film which is obtained and which carried out ALD deposition can be used for IC as a seed layer of copper metalization as a gate electrode as for example, a capacitor electrode, and can be used as a non-magnetic layer of a magnetic medium for separating a

ferromagnetic layer similarly.

[0014] With the desirable operation gestalt of this invention, pulse feeding of the precursor of the evaporated noble metals is carried out all over a reaction chamber, and it contacts the front face of the substrate put on the reaction chamber, and forms the molecular layer of a metal precursor on a substrate. A reaction chamber is purged in order to remove the superfluous vaporized metal precursor. To the surprising thing, we discovered that the special oxygen which carried out the form of a molecule here could return a noble-metals compound to the form of an element. The metal thin film of high quality can be made to deposit using the reaction between a metal precursor and oxygen. This is a chemical with which oxygen usually serves as a source of oxidation in ALD, and since the reactivity is usually considered not to be so large at the temperature of 500 degrees C or less, even such a chemical is a surprising thing. The mechanism of the reduction clearly stated on these specifications differs from the ALD metal process investigated before removing a ligand as it was. In the process indicated on these specifications, a metal is returned to oxygen oxidizing and being clearly surprised at a carbon oxide and water in a ligand instead of forming a metallic oxide even with these metals (it being (like Ru)) known for having a stable oxide. therefore, the substrate which contains the noble-metals precursor to which it stuck with a desirable operation gestalt -- oxygen -- it is preferably contacted to free oxygen and the reactant gas which contains an oxygen molecule still more preferably. For example, the ruthenium compound and platinum compound by which the substrate front face was adsorbed chemically can be returned to a metallic element using oxygen or by disassembling the precursor containing oxygen, such as H_2O_2 , into oxygen within a reactor, and supplying oxygen into a reaction chamber. Since a ruthenium and platinum are noble metals, oxygen can be concluded if the precursor of other noble metals to which it stuck is convertible for the form of an element similarly. Of course, since the metal which has forward potential lower than noble metals as compared with a hydrogen electrode forms the oxide stabilized more by these metals rather than noble metals, this mechanism is not expectable.

[0015] The electrode layer containing noble metals is formed in the capacitor structure of an integrated circuit with 1 operation gestalt. With the operation gestalt of further others, the ultra-thin film of the noble metals which work as a nonmagnetic detached core is used for manufacturing a super-high density magnetic recording medium.

[0016] In a detail, with a still more desirable operation gestalt, the conductive noble-metals thin film on a substrate Put a substrate on the reaction chamber in a reactor, supply the vaporized noble-metals precursor all over a reaction chamber, and the monomolecular layer of a precursor is formed on a substrate. The superfluous vaporized precursor is removed from a reaction chamber, the 2nd reactant gas containing oxygen is supplied to a reaction chamber so that the precursor and oxygen on a substrate may react, superfluous reactant gas and a reaction byproduct are removed from a reaction chamber, and it is manufactured by repeating until the thin film of desired thickness is obtained.

[0017] The 1st insulating layer is made to deposit on the doped silicon substrate with 1 operation gestalt. Penetrate an insulating layer, arrange a conductive ingredient, make a substrate contact, and a barrier layer is made to deposit on the field which the conductive ingredient exposed. Capacitor structure is manufactured by making the 1st electrode layer containing noble metals deposit on a barrier layer according to an atomic layer deposition process, making the 2nd insulating layer deposit on the 1st electrode layer, and making the 2nd electrode layer which contains noble metals on the 2nd insulating layer according to an atomic layer deposition process deposit.

[0018] With other operation gestalten, a super-high density magnetic recording medium is manufactured by forming the 1st ferromagnetic recording layer on a substrate, forming the non-magnetic layer which essentially on the 1st ferromagnetic recording layer consists of noble metals according to an atomic layer deposition process, and forming the 2nd ferromagnetic recording layer on a non-magnetic layer.

[0019] This invention is adopted and many profits are obtained. The advantageous good and known description (control of exact and easy thickness, the outstanding step coverage, i.e., adjustment, and homogeneity in a large area) can be acquired by deposition of a metal thin film.

The approach of this invention offers the approach of manufacturing the thin film of high quality with the outstanding step coverage nature. This process is useful to conductive layer production to the structure of having other same surface structures which make coarse especially the beer of a high aspect ratio and a slot, the field that upheaved highly partially, or a front face. This gaseous-phase process is easily incorporable into the present process facility used for manufacture of an integrated circuit (IC) or a magnetic-recording medium.

[0020] There are, and the amount of the impurity which exists in the metal membrane deposited by this invention is important to make membranous conductivity high. [few] The amount of H, C, and N impurity is usually 0.1 – 0.3 atom % extent. The amount of residual oxygen is usually 0.3 – 0.5 atom % extent.

[0021] Membranous homogeneity and the repeatability of a process improve by supplying a hydroxyl group to a substrate front face that it is surprised. The front face which was rich in this hydroxyl group promotes nucleation, and can realize it very easily by making the ultra-thin layer of metallic oxides, such as aluminum $2O_3$ or TiO_2 , deposit. It is made to deposit the layer of a metallic oxide with 1 operation gestalt by using H_2O and/or H_2O_2 as a source of oxygen by ALD.

[0022]

[Embodiment of the Invention] This invention relates to the approach of generally manufacturing a thin film according to an atomic layer deposition process. According to the usual ALD method, put the substrate which has a front face on a reaction chamber, and a substrate is heated to suitable growth temperature under reduced pressure. The 1st reactant is introduced by the gaseous-phase pulse form in a reaction chamber (it says henceforth "pulse feeding of the gas reactant is carried out"). Make it contact on the surface of a substrate, and the monomolecular layer of the reactant of about one or less layer is made to combine or absorb slightly on a front face. Discharge the 1st superfluous reactant in the form of a steam or gas from a reaction chamber, and carry out pulse feeding on a substrate and the 2nd gas reactant is made to react between the 2nd reactant and the 1st reactant combined on the front face. The 2nd superfluous reactant and the gas byproduction product by surface reaction are discharged from a reaction chamber, and it repeats until a deposition thin film reaches desired thickness in the sequence that the step of pulse feeding and discharge was directed. This approach is based on the surface reaction by which the precursor chemical was controlled. Gaseous phase reaction is avoided by supplying a reactant to a reaction chamber by turns. The reactant of a vapor phase is mutually separated by removing a superfluous reactant and/or a reaction byproduction product from a reaction chamber by pulse feeding of a discharge step and/or inert gas (for example, nitrogen or an argon) etc.

[0023] According to the desirable operation gestalt, a noble-metals thin film is manufactured on a substrate front face by the approach of containing the following steps at least. Namely, pulse feeding of the precursor of supplying the substrate which has a front face to a reaction chamber, and vaporized noble metals is carried out in a reaction chamber. A reaction chamber is purged and the superfluous vaporized noble-metals precursor is removed [making the molecular layer of a metal precursor form on a substrate,], Repeat the step of removing the gas byproduction product generated at the reaction between the metal precursor layer on the gas which purges supplying the gas containing oxygen on a substrate, and a reaction chamber, and contains superfluous oxygen, and a substrate, and oxygen, pulse feeding, and a purge until a deposition thin film reaches desired thickness.

[0024] According to other operation gestalten of this invention, the last metal structure may consist of two or more different noble metals which touches mutually. For example, deposition can be begun by deposition of platinum and it can be finished as deposition of a ruthenium.

[0025] A substrate can be considered as the ingredient of various classes. When manufacturing an integrated circuit, as for a substrate, it is desirable chemical and that many thin films with which physical characteristics differ are included. The front faces of a substrate may be dielectric layers, such as Ta_2O_5 or $(Ba, Sr) TiO_3$. Furthermore, a substrate front face consists of beer which patterning may be carried out, therefore has a knot [being small (less than 1 micrometer)] (nodes) and about 2:1 to 150:1, and a high aspect ratio beyond it, and/or a slot.

[0026] Therefore, it is desirable to deposit in the desirable process which manufactures capacitor structure in an integrated circuit on the barrier layer in which a noble-metals layer contains for example, a metal nitride. In 1 operation gestalt, the process offers the silicon substrate which forms the activity part of a transistor and which has the doped field, A silicon substrate is made to contact so that the insulating layer in which it forms an exposure for making the 1st insulating layer deposit on a substrate and an electrical conducting material may be penetrated and it may extend, The barrier layer which essentially covers the front face which the electrical conducting material exposed is made to deposit, It includes making the 1st electrode layer containing noble metals deposit by atomic layer deposition on a barrier layer, making the 2nd insulating layer deposit on the 1st electrode layer, and making the 2nd electrode layer which contains noble metals in the 2nd insulator deposit by atomic layer deposition.

[0027] Moreover, as for the detached core which a ferromagnetic layer can be included, the 1st and 2nd ferromagnetic recording layers are formed on a substrate, and the 2nd is separated from the 1st, and contains the non-magnetic layer of noble metals, it is desirable like [in case a substrate layer manufactures a super-high density magnetic recording medium] to make it deposit between the 1st and 2nd ferromagnetic layer by ALD.

[0028] The noble-metals precursor used for an ALD process can be used as a solid-state, a liquid, or a gas ingredient, if a metal precursor is a gaseous phase, or it is evaporated before being introduced in a reaction chamber, and a substrate front face is contacted and a precursor joins together on a substrate. The thing for which the steam of the precursor "which carries out pulse feeding of the vaporized precursor on a substrate" was restricted in the reaction chamber and which carry out time amount installation is meant. Usually, pulse feeding time amount is about 0.05 to 0 second. However, pulse feeding time amount may become longer than 10 seconds with the class of substrate, and its surface area.

[0029] In the approach of this invention, generally a metal is either oxygen or carbon association, or the compound that is carrying out coordinate bond, and the suitable metal precursor on which a conductive noble-metals layer is made to deposit is a metaled metallocene compound or the metaled compound formed into beta-diketone still more preferably. When making a ruthenium thin film deposit, desirable metal precursors are the derivatives, such as a bis(cyclopentadienyl) ruthenium, a tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptane JIONATO) ruthenium (M), and a bis (pentamethylcyclopentadienyl) ruthenium, a bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptane JIONATO) (1, 5-cyclo-octadiene) ruthenium (II). When making the platinum film deposit, desirable metal precursors are methylcyclopentadienyl (TORIMECHIRU) platinum (IV), platinum (II) acetylacetonate, bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl - 3, 5-heptane JIONATO) platinum (II), and its derivative.

[0030] It means removing from a reaction chamber by discharging the interior of a room for the gas byproduction product formed between the gas precursors "which purge a reaction chamber" with a vacuum pump, and/or inert gas, such as an argon or nitrogen, permuting the inside of a reactor etc. (purging). The usual purging time amount is about 0.05 - 20 seconds.

[0031] The pulse containing oxygen is supplied carrying out pulse feeding of the mixture of oxygen or oxygen, and other gas into a reaction chamber, or by making the chemical containing oxygen, such as H₂O₂, N₂O, and/or an organic-acid ghost, disassemble, and making oxygen form in a reaction chamber. For example, the pulse containing oxygen can be formed by the catalysis by introducing the pulse of 2OH₂ vaporized water solution in a reactor, drawing a pulse on the catalyst in a reactor, and leading in a reaction chamber after that. For example, as for a catalyst front face, it is desirable that they are one platinum or palladium.

[0032] Oxygen pulses are the gas pulse which contains free oxygen preferably, and a gas pulse which contains molecule oxygen still more preferably, therefore can consist of mixture with oxygen, inert gas, for example, nitrogen, or an argon. As for the oxygen content of the gas containing oxygen, it is desirable that it is about 10 - 25%. Therefore, one desirable source of oxygen is air. As for the mass rate of flow of the gas which contains oxygen in the case of a comparatively small substrate, it is desirable that it is about one to 25 sccm (to for example, a 4 inch wafer), and it is about one to 8 sccm more preferably. As for the mass rate of flow of the gas containing oxygen, in the case of a bigger substrate, a scale becomes large.

[0033] The pressure of reaction space is usually about 0.01–20mb, and is 1–10mb more preferably. Before starting membranous deposition, a substrate is heated to usually suitable growth temperature. The growth temperature of a metal thin film is about 200–500 degrees C, and is about 250–400 degrees C in about 300–360 degrees C and Pt more preferably at Ru.

[0034] It depends for process time amount on the thickness of the layer to manufacture, and the membranous rate of sedimentation. The rate of sedimentation of the thin film in ALD is defined as thickness per 1 cycle. 1 cycle consists of pulse feeding and the discharge step of a precursor, and the duration of 1 cycle is usually about 0.2 – 30 seconds.

[0035] The example of the suitable configuration of the reactor used for the thin film deposition by the approach of this invention is ASM available in a commercial scene. Microchemistry F-120 currently manufactured by Ltd. and They are ALD equipments, such as a Pulsar (trademark) reactor. In addition to these ALD reactors, many kinds in which ALD deposition of a thin film is possible of reactors can use it for enforcing the approach of this invention including a CVD reactor equipped with the suitable equipment and the suitable means for pulse feeding of a precursor. A deposition process can be carried out in a cluster tool in option, a substrate arrives from the process step of the preceding paragraph, a metal membrane is manufactured on a substrate, and, subsequently a substrate is conveyed to the following process step. In a cluster tool, the temperature of reaction space is kept constant and throughput of this improves clearly as compared with the reactor which heats a substrate to process temperature for every operation.

[0036] The reactor of a standalone version can equip a load lock (load lock). In that case, it is not necessary to cool reaction space between each operation.

[0037] With 1 operation gestalt, this invention offers the approach of making a capacitor electrode depositing. There is a doped field 34 which is the activity part of a transistor in a silicon substrate 30. The oxide electric field 32 separate the transistor of each other. An insulating layer 36 2, for example, SiO₂, is grown up on a substrate. Flattening of the insulating layer is carried out. Patterning is carried out so that the resist layer 38 may be formed on an insulating layer 36 and opening 40 may be formed. Beer is etched into an insulating layer and beer is filled up with the conductive ingredient 50, for example, polish recon. the extension of the tooth form on a beer plug and a plug remains a polish recon layer in structure — as — patterning — and it etches. The gear tooth of polish recon makes min the amount of an expensive metal required for a lower electrode. After an etching step, the front face which polish recon exposed may be very coarse so that the surface area of polish recon may become as large as possible. The barrier layer 52 TaxSi₂N₂, for example, a silicon nitride tantalum, is made to deposit for example, by atomic layer deposition (ALD) on a substrate. Patterning of the barrier layer is carried out and it is etched so that a barrier layer may remain only in a polish recon front-face top or near.

[0038] Noble metals, for example, Pt or Ru, are made to deposit by ALD on a substrate, patterning of the metal layer is carried out and it is etched so that a metal 54 may remain subsequently only to the barrier layer 52 top or near. Then, the capacitor insulator 56 is made to deposit on a substrate. As for the capacitor insulator 56, it has a high dielectric constant namely, is desirable that it is the high ingredient of k. the high ingredient of k — the value of k — ≥ 5 — more — desirable — ≥ 10 — it is ≥ 20 still more preferably. Barium-strontium titanate (BST) and the tantalic acid ghost Ta 2O₅ are used as an example of the suitable high ingredient of k. The high layer of k is annealed in option and makes the crystallinity of a layer, and a dielectric constant increase. finally, the up electrode 58, for example, Ru or Pt, is made to deposit on the high ingredient 56 of k, and a capacitor is reached (it contacts electrically) — like — patterning — and it etches.

[0039] Other approaches of making a capacitor are carrying out flattening of the substrate front face after deposition of polish recon, and forming a metaled wen (knob) subsequently to a polish recon top. However, since the effective area of a capacitor is increased, a metal thick in comparison is required on a polish recon plug. In that case, Pt or Ru made to deposit with a metal, for example, ALD, forms the part of the “gear tooth” prolonged on the field of an insulator 36.

[0040] On a substrate, other approaches to which the effective area of a capacitor is made to increase etch a hollow, and form capacitor structure at the wall and bottom of a hollow. As shown in drawing 5, there is a polish recon plug 50 which penetrates the 1st insulator layer 36 and is prolonged. The 2nd insulator layer 70 (for example, SiO₂) is made to deposit on the 1st insulator layer and a polish recon plug. Patterning of the resist 72 arranged on the front face of the 2nd insulator 70 is carried out so that opening 74 can be formed on the polish recon plug 50. If drawing 6 is referred to, the 2nd insulator will be etched until the capacitor hollow 96 is formed. The resist which remained is removed. Subsequently, a barrier layer, for example, TaSiN_z, is made to deposit on a substrate, and patterning is carried out so that only the top front face of a polish recon plug may be covered with the barrier 76. a lower metal electrode, for example, Pt or Ru, is made to deposit on a substrate by ALD, and only the bottom and wall of a hollow are covered with the lower metal electrode 90 — as — patterning — and it etches. The high dielectric layer 92 of k, for example, BST, is made to deposit by ALD on a substrate. In order to make the crystallinity of a dielectric layer 92, and a dielectric constant increase, an annealing step can be used in option. The up metal electrode 94, for example, Pt or Ru, is made to deposit in ALD on the high thin film 92 of k by this invention finally.

[0041] Furthermore, other approaches to which the effective area of a DRAM capacitor is made to increase are arranging capacitor structure in the deep hollow etched on the silicon substrate, stopping the substrate area to hold to min. This structure is called a quirk capacitor. Drawing 7 shows the quirk capacitor without an address line and the active ingredient child of a semiconductor. The slot which has the front face covered with the multilayered film 112 is on a silicon substrate 110. Deposition is begun from forming the barrier layer 114, for example, TaSiN_z. In order to avoid formation of metal silicide, as for this, it is desirable to form between silicon, a platinum metal, or a ruthenium. The 1st metal electrode 116, for example, Pt or Ru, is made to deposit by ALD on the barrier layer 114 with this invention. The high layer 118 of k, for example, BST, is made to deposit by ALD on the 1st metal-electrode layer 116. The 2nd metal-electrode layer 120, for example, Pt or Ru, is made to deposit by ALD on the high layer 118 of k with this invention. When a slot is filled up with the polish recon 124, it is desirable to protect the 2nd metal electrode 120 with the barrier thin film 122, for example, TaSiN_z. The thickness of a metal electrode is chosen from about 1 micrometer – 200nm, and is still thicker depending on an application.

[0042] A deposition process can be reinforced by starting deposition by giving a hydroxyl group to a substrate front face in option. Before starting deposition of a metal membrane, the thin initiation layer of metallic oxides, such as aluminum 2O₃ or TiO₂, is made to deposit with 1 operation gestalt. The fragmentation 2, i.e., -NH, and =NH radical of the ammonia adhering to a front face can also be committed as a nucleation point of metal deposition. The layer of a 10 to 20Å oxide can give a desired improvement, i.e., the productivity of a process, and a membranous homogeneous improvement in a metal deposition process. To leave the dielectric front face where dielectric deposition of ZrO₂, HfO₂, etc. was performed [in the case of DRAM] in the case of TiO(Ba, Sr) 356 and a CMOS transistor, and the process was covered with the hydroxyl group in advance of the metal deposition 58, a special hydroxylation step is unnecessary. All the examples of this dielectric deposition process are the ALD oxide processes of the water base. Furthermore, the front face which runs short of hydroxyl groups can be re-hydroxylated with a reactant compound (H₂O₂), for example, a hydrogen peroxide etc. This is advantageous when an insulating layer cannot be grown up before metal deposition of this invention.

[0043] in super-high density record, it is advantageous a non-magnetic layer 154, for example, Ru, and to come out and to divide the ferromagnetic recording layer on a substrate 150 into two parts 152 and 156 in the thickness direction. As a result, the stability of the magnetic-polarization condition of the magnetic small bit of a surface emergency increases, and spontaneous random reversal of a magnetic-polarization condition is avoided. The Ru film 154 which helps formation of the medium combined in nonmagnetic accumulates by this invention.

[0044] According to other operation gestalten of this invention, the seed layer used for copper metalization of the beer in a duplex pellet syn conformation and a slot is made to deposit furthermore. With this operation gestalt, the substrate which has the slot and beer which were

covered with the diffusion barrier is supplied in a reaction chamber. The seed layer which consists of at least one metal chosen from Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, and Pt is made to deposit from the mutual gaseous-phase pulse of the chemical of the source of a metal where it dissociated mutually as mentioned above by the pulse of a discharge step and/or inert gas (for example, nitrogen or an argon), and the source chemical of oxygen. The thickness of the seed layer obtained is about 1nm – 30nm, or can be made still thicker depending on the dimension of a slot and beer. The seed layer is useful as a start layer for deposition of the copper by electroplating or the CVD process. The following non-restricting examples explain invention to a detail further.

[0045] It is the flow type F-120 about an example 1 ruthenium thin film. It was made to deposit in an ALD reactor (ASM Microchemistry). A screw-(cyclopentadienyl) ruthenium ($\text{Ru}_2(\text{Cp})$) and air (rate-of-flow 8sccm under pulse feeding) were used as a precursor. The ruthenium thin film was made to deposit on the boro-silicated glass substrate of 5x5cm² covered with 2Oaluminum³ thin film. Growth temperature was 350 degrees C.

[0046] In order to acquire a process with the uniform ruthenium film and repeatability, it turned out that 2Oaluminum³ film is useful. this invention person assumed that this called at reactive sites, such as a hydroxyl group (– OH) of the high density on aluminum₂O₃ film. The consistency of this reactive site is high on the front face on which it was made to deposit by ALD and where 2Oaluminum³ thin film is fresh. In this experiment, 2Oaluminum³ thin film for starting suitable growth of Ru film was manufactured by ALD as a precursor using AlCl_3 and H_2O , or H_2O_2 . aluminum ₂O₃ of a 40 cycle total amount was used.

[0047] The effect of administration of a ruthenium precursor was changed by changing evaporation temperature. Therefore, the temperature of the open evaporation container in a reactor (open evaporation boat) was changed to 45 degrees C – 70 degrees C. The membranous rate of sedimentation and quality were investigated.

[0048] The subsequent purge of the pulse duration of the vaporized ruthenium precursor was 0.5 seconds for 0.5 seconds. The subsequent purge of the pulse duration of an air pulse was 0.5 seconds for 0.2 seconds. The grand total of a cycle was 3000 times. The rate of sedimentation changes with the vapor pressure, namely, the result of drawing 1 shows that it is not dependent on the dose of RuCp_2 which changes with the evaporation temperature. The thing whose membranous deposition is the description of ALD and which is being gone on in self-limit (self-limiting) is proved [this]. Therefore, all the advantages of the description of ALD can be used.

[0049] It is the flow type F-120 about an example 2 ruthenium thin film. It was made to deposit in an ALD reactor (ASM Microchemistry). A screw-(cyclopentadienyl) ruthenium ($\text{Ru}_2(\text{Cp})$) and air (rate-of-flow 8sccm under pulse feeding) were used as a precursor. $\text{Ru}(\text{Cp})_2$ was made to evaporate at 50 degrees C from the open container in a reactor. The ruthenium film was made to deposit on the boro-silicated glass substrate of 5x5cm² covered with 2Oaluminum³ thin film. Growth temperature was 350 degrees C.

[0050] The effect of administration of a ruthenium precursor was changed by changing the pulse duration of the vaporized precursor from 0.2 seconds to 1.2 seconds. The membranous rate of sedimentation and quality were investigated. The purge after a ruthenium pulse was 0.5 seconds. The pulse duration of an air pulse was 0.2 seconds, and the subsequent purge was 0.5 seconds. The grand total of a cycle was 3000 times.

[0051] The result of Table 1 indicates the unrelated thing to be the dose of RuCp_2 from which the rate of sedimentation changes with the pulse duration, when a pulse period is 0.2 seconds or more. It is proved [this] that it is going on on the self-limit target whose membranous deposition is the description of ALD.

[0052] Table 1 Effect of RuCp_2 pulse duration

| RuCp_2 パルス長 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å/ サイクル) | 厚さ (Å) |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------|--------|
| 0. 2 s | 1 7. 9 | 0. 2 0 | 4 0 0 |
| 0. 5 s | 1 4. 4 | 0. 4 3 | 8 6 0 |
| 0. 5 s | 1 5. 0 | 0. 4 4 | 8 7 0 |
| 0. 7 s | 1 4. 9 | 0. 4 7 | 9 4 0 |
| 1. 0 s | 1 4. 1 | 0. 4 7 | 9 4 0 |
| 1. 2 s | 1 3. 9 | 0. 4 8 | 9 6 0 |

[0053] It is the flow type F-120 about an example 3 ruthenium thin film. It was made to deposit in an ALD reactor (ASM Microchemistry). A screw-(cyclopentadienyl) ruthenium (Ru₂ (Cp)) and air were used as a precursor. Ru (Cp)₂ was made to evaporate at 50 degrees C from the open container in a reactor. The ruthenium film was made to deposit on the 5cmx5cm boro-silicated glass substrate covered with 2Oaluminum₃ thin film. The examined growth temperature was 350 degrees C.

[0054] The subsequent purge of the pulse duration of the vaporized ruthenium precursor was 0.5 seconds for 0.5 seconds. The subsequent purge of the pulse duration of an air pulse was 0.5 seconds for 0.2 seconds. The grand total of a cycle was 2000 times.

[0055] The effect of administration of oxygen was examined by changing the rate of flow of air till 0 to 14 seconds. The membranous rate of sedimentation and quality were investigated. It is shown that the result of Table 2 has the rate of sedimentation unrelated to the airstream of 4 or more sccms. It is proved [this] that it is going on on the self-limit target whose membranous deposition is the description of ALD. Furthermore, since membranous deposition does not advance without air, it has been proved that deposition is what does not depend on decomposition of RuCp₂ and is depended on the reaction between RuCp₂ and oxygen.

| 空気流速 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å /サイクル) | 厚さ (Å) |
|---------|--------------------------------|-------------------|--------|
| 14 sccm | 12. 1 | 0. 35 | 700 |
| 8 sccm | 15. 0 | 0. 44 | 870 |
| 8 sccm | 14. 4 | 0. 43 | 860 |
| 4 sccm | 14. 4 | 0. 43 | 860 |
| 2 sccm | 12. 3 | 0. 34 | 680 |
| 1 sccm | 12. 4 | 0. 31 | 610 |
| 0 sccm | — | — | 膜なし |

[0056] Table 2 Effect of air rate of flow

[0057] It is the flow type F-120 about an example 4 ruthenium thin film. It was made to deposit in an ALD reactor (ASM Microchemistry). A screw-(cyclopentadienyl) ruthenium (Ru₂ (Cp)) and air (rate-of-flow 1sccm under pulse feeding) were used as a precursor. Ru (Cp)₂ was made to evaporate at 50 degrees C from the open container in a reactor. The ruthenium film was made to deposit on the boro-silicated glass substrate of 5x5cm² covered with 2Oaluminum₃ thin film. The examined growth temperature was 350 degrees C.

[0058] The subsequent purge time amount of the pulse duration of the vaporized ruthenium precursor was 0.5 seconds for 0.5 seconds. Changing the pulse duration of an air pulse, the subsequent purge was 0.5 seconds. The grand total of a cycle was 2000 times.

[0059] The effect of administration of oxygen was examined by changing the die length of an air pulse till 0.2 to 2.0 seconds. The rate of flow of oxygen was 1sccm. The membranous rate of sedimentation and quality were investigated. It is shown that the result of Table 3 has the rate of sedimentation unrelated to the air pulse duration for 1 second or more. It is proved [this] that it is going on on the self-limit target whose membranous deposition is the description of ALD.

| 空気パルス長 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å /サイクル) | 厚さ (Å) |
|--------|--------------------------------|-------------------|--------|
| 0. 2 s | 12. 4 | 0. 31 | 610 |
| 0. 5 s | 13. 1 | 0. 32 | 640 |
| 0. 7 s | 12. 4 | 0. 38 | 760 |
| 1. 0 s | 12. 4 | 0. 39 | 780 |
| 1. 0 s | 12. 5 | 0. 43 | 860 |
| 1. 5 s | 12. 0 | 0. 44 | 880 |
| 2. 0 s | 11. 7 | 0. 45 | 890 |

[0060] Table 3 Effect of air pulse duration

[0061] It is the flow type F-120 about an example 5 ruthenium thin film. It was made to deposit in an ALD reactor (ASM Microchemistry). A screw-(cyclopentadienyl) ruthenium (Ru₂ (Cp)) and air (rate-of-flow 8sccm under pulse feeding) were used as a precursor. Ru (Cp)₂ was made to evaporate at 50 degrees C from the open container in a reactor. The ruthenium film was made to deposit on the 5cmx5cm boro-silicated glass substrate covered with 2Oaluminum₃ thin film. The examined growth temperature was 350 degrees C.

[0062] The subsequent purge time amount of the pulse duration of the vaporized ruthenium

precursor was 0.5 seconds for 0.5 seconds. The pulse duration of an air pulse changed the subsequent purge for 0.2 seconds. The grand total of a cycle was 2000 times.

[0063] The effect of the purge die length after an air pulse was examined by changing purge die length till 0.2 to 1.0 seconds. The membranous rate of sedimentation and quality were investigated. It is proved that the result of Table 4 shows that there is no dependency in purge time amount, therefore the pulse of a precursor is separated well.

[0064] Table 4 Effect of purge die length after air pulse

| 空気パージ長さ | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 ($\text{\AA}/\text{サイクル}$) | 厚さ (\AA) |
|---------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 0. 2 s | 1 2. 1 | 0. 4 1 | 8 1 0 |
| 0. 5 s | 1 4. 4 | 0. 4 3 | 8 6 0 |
| 0. 5 s | 1 5. 0 | 0. 4 4 | 8 7 0 |
| 1. 0 s | 1 3. 1 | 0. 4 0 | 8 0 0 |

[0065] It is the flow type F-120 about an example 6 ruthenium thin film. It was made to deposit in an ALD reactor (ASM Microchemistry). A screw-(cyclopentadienyl) ruthenium ($\text{Ru}_2(\text{Cp})$) and air (rate-of-flow 8sccm under pulse feeding) were used as a precursor. Ru (Cp)₂ was made to evaporate at 50 degrees C from the open container in a reactor. The ruthenium film was made to deposit on the 5cmx5cm boro-silicated glass substrate covered with 2Oaluminum₃ thin film. It became clear that 2Oaluminum₃ film is smooth also here, and it is useful although the reproducible ruthenium film is obtained. The examined growth temperature was 350 degrees C.

[0066] The pulse duration of the vaporized ruthenium precursor changed subsequent purge time amount for 0.5 seconds. The subsequent purge of the pulse duration of an air pulse was 0.5 seconds for 0.2 seconds. The grand total of a cycle was 2000 times.

[0067] The effect of the purge die length after Ru(Cp)₂ pulse was examined by changing purge die length till 0.2 to 1.0 seconds. The membranous rate of sedimentation and quality were investigated. It is proved that the result of Table 5 shows that there is no dependency in purge time amount, therefore the pulse of a precursor is separated well.

[0068] Table 5 Effect of purge die length after RuCp₂ pulse

| Ru (Cp) ₂ 後のパージ長さ | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 ($\text{\AA}/\text{サイクル}$) | 厚さ (\AA) |
|---|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 0. 2 s | 1 3. 3 | 0. 4 0 | 7 9 0 |
| 0. 5 s | 1 4. 4 | 0. 4 3 | 8 6 0 |
| 0. 5 s | 1 5. 0 | 0. 4 4 | 8 7 0 |
| 1. 0 s | 1 2. 9 | 0. 3 8 | 7 5 0 |

[0069] The example 7 ruthenium thin film was made to deposit in a flow type F-120(trademark) ALD reactor (ASM Microchemistry). A screw-(cyclopentadienyl) ruthenium ($\text{Ru}_2(\text{Cp})$) and air (rate-of-flow 8sccm under pulse feeding) were used as a precursor. Ru (Cp)₂ was made to evaporate at 50 degrees C from the open container in a reactor. The ruthenium film was made to deposit on the boro-silicated glass substrate of 5x5cm² covered with 2Oaluminum₃ thin film. The examined growth temperature was 350 and 300 degrees C. The effect of the grand total of the number of cycles was examined. The membranous rate of sedimentation and quality were investigated. It is shown that Tables 6 and 7 are correctly [simply, however] controllable by the number of the sedimentary cycles which membranous thickness applied as a description of ALD. It seems that however, the low initiation period of the rate of sedimentation exists in the beginning of film deposition. This can contribute to formation of the initial nucleus on the front face of an oxide.

[0070] Table 6 Effect of number of cycles in growth temperature of 350 degrees C

| サイクル数 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 ($\text{\AA}/\text{サイクル}$) | 厚さ (\AA) |
|---------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 1 0 0 0 | 1 7. 5 | 0. 3 9 | 3 9 0 |
| 1 0 0 0 | 1 5. 1 | 0. 3 5 | 3 5 0 |
| 2 0 0 0 | 1 4. 4 | 0. 4 3 | 8 6 0 |
| 2 0 0 0 | 1 5. 0 | 0. 4 4 | 8 7 0 |
| 3 0 0 0 | 1 2. 9 | 0. 4 1 | 1 2 4 0 |
| 3 0 0 0 | 1 3. 3 | 0. 3 9 | 1 1 7 0 |
| 4 0 0 0 | 1 1. 7 | 0. 4 1 | 1 6 2 0 |
| 4 0 0 0 | 1 2. 6 | 0. 4 4 | 1 7 4 0 |

[0071] Table 7 Effect of number of cycles in growth temperature of 300 degrees C

| サイクル数 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å/ サイクル) | 厚さ (Å) | 注 |
|-------|--------------------------------|-------------------|--------|--------------------|
| 1000 | 257 | 0.09 | 90 | 薄く不均一な膜、 導電性に劣る |
| 2000 | 19.0 | 0.18 | 350 | 金属光沢のある均 一な膜 |
| 3000 | 14.7 | 0.27 | 810 | 金属光沢のある均 一な膜 |
| 4000 | 12.5 | 0.29 | 1150 | 金属光沢のある均 一な膜 |

[0072] It is the flow type F-120 about an example 8 ruthenium thin film. It was made to deposit in an ALD reactor (ASM Microchemistry). A screw-(cyclopentadienyl) ruthenium ($\text{Ru}_2(\text{Cp})$) and air (rate-of-flow 8sccm under pulse feeding) were used as a precursor. $\text{Ru}(\text{Cp})_2$ was made to evaporate at 50 degrees C from the open container in a reactor. The ruthenium film was made to deposit on the 5cmx5cm boro-silicated glass substrate covered with 2Oaluminum3 thin film. It became clear that 2Oaluminum3 film is useful also here although a process with the uniform ruthenium film and repeatability is acquired. It became clear that similarly TiO_2 made to deposit also had such useful effectiveness.

[0073] In this experiment, AlCl_3 and H_2O , or H_2O_2 were used for 2Oaluminum3 thin film for making suitable deposition of Ru film start by nucleation and it as a precursor, and it manufactured them by ALD. Before starting growth of Ru film, aluminum 2O3 of a total of 40 cycles was used.

[0074] The effect of the growth temperature exerted on membranous deposition and quality was examined. As shown in drawing 2, the growth temperature of 250 to 450 degrees C was examined. The content of the ruthenium of the film made to deposit at 300, 350, and 400 degrees C, oxygen, carbon, nitrogen, and hydrogen was measured by elastic recoil time-of-flight detection analysis (TOF-FRDA). The result is shown in Table 8. The subsequent purge of the pulse duration of the vaporized ruthenium precursor was 0.5 seconds for 0.5 seconds. The subsequent purge of the pulse duration of an air pulse was 0.5 seconds for 0.2 seconds. The grand total of a cycle was 3000 times. The result shown in Table 1 shows that low Ru film of resistance is obtained over a 275 degrees C - 400 degrees C large temperature requirement. It is useful to use the deposition temperature of 350 degrees C - 400 degrees C from a viewpoint of the rate of sedimentation and membranous purity. However, membranous purity is already excellent in 300 degrees C.

[0075] Table 8 Presentation of ruthenium thin film by TOF-ERDA

| 堆積温度 (°C) | Ru (原子 %) | O (原子%) | C (原子%) | N (原子%) | H (原子%) |
|--------------|--------------|---------|---------|---------|---------|
| 400 | ~100 | <0.5 | <0.3 | <0.1 | <0.2 |
| 350 | ~100 | <0.4 | <0.2 | <0.1 | <0.2 |
| 300 | ~100 | <1.5 | <0.3 | <0.1 | <0.4 |

[0076] It is the flow type F-120 about an example 9 ruthenium thin film. It was made to deposit in an ALD reactor (ASM Microchemistry). The screw-(cyclopentadienyl) ruthenium (RUTENOSIN, $\text{Ru}_2(\text{Cp})$) and 30% of hydrogen-peroxide solution were used as a precursor. $\text{Ru}(\text{Cp})_2$ was made to evaporate at 75 degrees C from the open container in a reactor. The peroxidation water solution was maintained at the room temperature, and it introduced through the needle and the solenoid valve in the reactor. The ruthenium film was made to deposit on the 5cmx5cm boro-silicated glass substrate covered with 2Oaluminum3 thin film. It became clear that 2Oaluminum3 film is useful although a process with the smooth ruthenium film and repeatability is acquired.

[0077] Deposition of the ruthenium film was carried out by carrying out pulse feeding of $\text{Ru}(\text{Cp})_2$ and H_2O_2 by turns into a reactor by the ALD method. Pulse feeding of H_2O_2 was carried out on platinum and a plate, and H_2O_2 were decomposed into O_2 . The pulse duration of $\text{Ru}(\text{Cp})_2$ made it change in 0.2 - 1.0 seconds, and the pulse duration of H_2O_2 made it change in 0.5 - 2.0 seconds. The die length of a purge pulse was always 1.5 seconds after pulse feeding of H_2O_2 for 0.5 seconds after pulse feeding of $\text{Ru}(\text{Cp})_2$.

[0078] The film was made to deposit at 350 degrees C. The pulse duration of Ru (Cp)₂ was changed in 0.2 – 1.0 seconds, and when the pulse duration of H₂O₂ was 2.0 seconds, the obtained deposition changed in 0.41–0.44A/the cycle. When maintaining the pulse duration of Ru (Cp)₂ at regularity (0.5 seconds) and changing the pulse duration of H₂O₂ in 0.5 – 2.0 seconds, the rate of sedimentation increased from 0.35 to 0.44A/the cycle, respectively. According to XRD measurement, the film was the ruthenium metal of polycrystal nature. Membranous resistance changed by 10 – 15microomegacm. Resistance of four stitches was measured by law.

[0079] It is the flow type F-120 about a deposition experiment of an example 10 ruthenium thin film. It carried out in the ALD reactor (ASM Microchemistry). A screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl – 3, 5-heptanedionate) ruthenium (II) (Ru₂ (thd)) and the air of rate-of-flow 25sccm under pulse feeding were used as a precursor. Ru (thd)₂ was made to evaporate at 100 degrees C from the open container in a reactor. The ruthenium film was made to deposit on the boro-silicated glass substrate of 5x5cm² covered with 2Oaluminum₃ thin film. Deposition temperature was either 350 or 400 degrees C, and the rates of sedimentation were 0.40 and 0.35A/a cycle, respectively. These rates of sedimentation are equal to what was obtained by Ru (Cp)₂. Resistance was 17 – 18microomegacm. According to XRD measurement, the film was the ruthenium metal of polycrystal nature.

[0080] It is the flow type F-120 about a deposition experiment of an example 11 ruthenium thin film. It carried out in the ALD reactor (ASM Microchemistry). The screw-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl – 3, 5-heptanedionate) ruthenium (II) (Ru₂ (thd)) and 30% of hydrogen-peroxide-solution were used as a precursor. Ru (thd)₂ was made to evaporate at 120 degrees C from the open container in a reactor. The peroxidation water solution was maintained at the room temperature, and it introduced through the needle and the solenoid valve in the reactor. The ruthenium film was made to deposit on the boro-silicated glass substrate of 5x5cm² covered with 2Oaluminum₃ thin film. The rate of sedimentation was changed among 400–500 degrees C. The membranous rate of sedimentation was lower than the deposition from Ru (Cp)₂. According to XRD measurement, the film was the ruthenium metal of polycrystal nature.

[0081] It is the flow type F-120 about an example 12 platinum thin film. It was made to deposit in an ALD reactor (ASM Microchemistry). (TORIMECHIRU) Methylcyclopentadienyl platinum (PtTMCp) and air (rate-of-flow 25sccm under pulse feeding) were used as a precursor. PtTMCp was made to evaporate at 21 degrees C from the open container in a reactor. The platinum film was made to deposit on the boro-silicated glass substrate of 5x5cm² covered with 2Oaluminum₃ thin film. Growth temperature was 300 degrees C. Deposition of 250 more-degree C Pt film was also examined.

[0082] The purge after the pulse duration of a platinum precursor does pulse feeding of the platinum precursor for 0.5 seconds was 1.0 seconds. The pulse duration of an air pulse made it change till 0.5 to 2.0 seconds, and the subsequent purge was 2.0 seconds. The grand total of a cycle was 1500 times.

[0083] When the die length of an air pulse was 0.5 seconds, it became clear that the platinum film was hardly deposited. However, growth of the uniform film of the 0.35A/cycle rate of sedimentation was obtained by only 1.0 seconds of the die length of an air pulse. Membranous resistance was measured. A result is shown in Table 9.

[0084] Table 9 Resistance of platinum thin film, and effect of air pulse duration in the rate of

| 空気パルス 長 (s) | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å /サイクル) | 厚さ (nm) |
|----------------|--------------------------------|-------------------|------------|
| 1. 0 | 1 3. 9 | 0. 3 5 | 5 2 |
| 1. 5 | 1 2. 4 | 0. 4 3 | 6 5 |
| 2. 0 | 1 2. 6 | 0. 4 5 | 6 8 |

sedimentation

Change of membranous thickness has been disregarded over the whole substrate. Change of the thickness covering 4cm was the precision of the used measuring method, i.e., within the limits of **1nm.

[0085] It was made to deposit at 300 degrees C, as the example 13 platinum film was stated to the example 12. The purge which the pulse die length of a platinum precursor follows for 0.5 seconds was 1.0 seconds. The subsequent purge of the pulse duration of an air pulse was 2.0

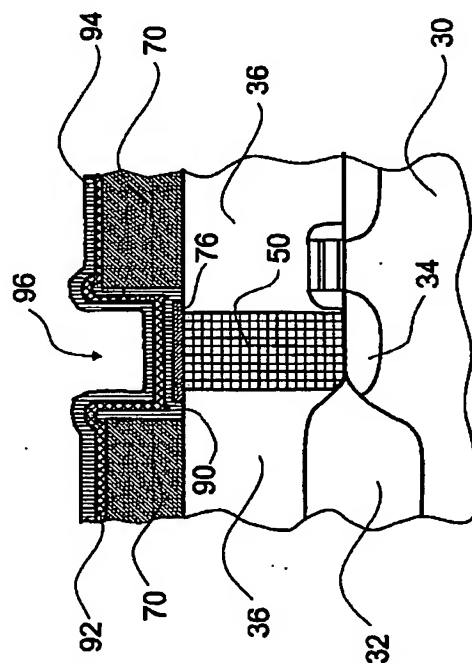
seconds for 1.0 seconds. The effect of the grand total of the number of cycles exerted on the rate of sedimentation was examined in 1500, 2250, and 3000 cycle. Membranous resistance and thickness were measured. A result is shown in Table 10.

[0086] Table 10 Resistance of platinum thin film, and effect of number of cycles in the rate of

| サイクル数 | 抵抗 ($\mu \Omega \text{ cm}$) | 堆積速度 (Å / サイクル) | 厚さ (nm) |
|---------|-----------------------------------|--------------------|------------|
| 1 5 0 0 | 1 3 . 9 | 0 . 3 5 | 5 2 |
| 2 2 5 0 | 1 2 . 4 | 0 . 3 9 | 7 8 |
| 3 0 0 0 | 1 1 . 5 | 0 . 3 5 | 1 0 6 |

[0087] Although the above-mentioned invention was explained about a certain desirable operation gestalt, probably, for the usual engineer of a field, other operation gestalten will be clear for the time being. Furthermore, although a specific process flow and structure were explained, if it is this contractor, the modification of a scheme which uses the approach indicated by this specification will also recognize a certain thing. In addition, probably, in consideration of the indication of this specification, other combination, deletion, replacement, and modification will be clear to this contractor. Therefore, this invention is not restricted by the detailed explanation of a desirable operation gestalt, and is clarified by referring to the application for patent which accompanies instead.

[Translation done.]



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子層堆積によって反応器内で基板上に導電性貴金属薄膜を製造する方法であって、反応器内の反応室に基板を置くこと、反応室内に気化した貴金属前駆体のパルスを供給して、基板上に約1層以下の前駆体の単分子の層を形成すること、反応室から過剰の気化した貴金属前駆体を除去すること、

酸素を含む第2の反応物ガスのパルスを、酸素が基板上の前駆体と反応するように、反応室に供給すること、過剰の第2の反応物ガスおよび全ての反応副生産物を反応室から除去すること、

所望の厚さの薄膜が得られるまで繰り返すことを含む方法。

【請求項2】 第2の反応物ガスが遊離酸素を含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 遊離酸素が酸素分子である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 貴金属が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、および金からなる群から選択される請求項3に記載の方法。

【請求項5】 貴金属前駆体が、貴金属のメタロセン化合物およびベータージクテナト化合物からなる群から選択される請求項3に記載の方法。

【請求項6】 メタロセンが、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウムの誘導体、(トリメチル)メチルシクロペンタジエニル白金、および(トリメチル)メチルシクロペンタジエニル白金の誘導体からなる群から選択される請求項5に記載の方法。

【請求項7】 金属のベータージクテナト化合物が、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ルテニウム(III)、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ルテニウム(III)の誘導体、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ルテニウム(II)、およびビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ルテニウム(II)の誘導体からなる群から選択される請求項5に記載の方法。

【請求項8】 第2の反応物ガスが、反応室内に酸素をパルス送入することによって供給される請求項3に記載の方法。

【請求項9】 第2の反応物ガスが、反応室内に酸素および不活性ガスの混合物をパルス送入することによって供給される請求項3に記載の方法。

【請求項10】 第2の反応物ガスが、反応器内の酸素を含む化学物質を触媒で分解することによって供給される請求項3に記載の方法。

【請求項11】 酸素を含む化学物質が H_2O_2 または有機過酸化物である請求項10に記載の方法。

【請求項12】 触媒での分解が、パラジウム、白金からなる群から選択される触媒によって実施される請求項11に記載の方法。

【請求項13】 第2の反応物ガスが、 N_2O の分解によって反応器内で酸素を形成することによって供給される請求項3に記載の方法。

【請求項14】 貴金属薄膜を堆積させる前に、成長開始層が基板上に供給される請求項3に記載の方法。

【請求項15】 成長開始層が水酸基を含む請求項14に記載の方法。

【請求項16】 成長開始層が Al_2O_3 薄膜である請求項15に記載の方法。

【請求項17】 成長開始層が TiO_2 薄膜である請求項15に記載の方法。

【請求項18】 成長開始層の厚さが10Å~20Åである請求項14に記載の方法。

【請求項19】 成長開始層が、反応室内に基板を置いた後、かつ気化した貴金属前駆体のパルスを供給する前に、 H_2O_2 を反応室内に供給することによって製造される請求項14に記載の方法。

【請求項20】 貴金属薄膜が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金からなる群から選択される複数の金属を含む請求項3に記載の方法。

【請求項21】 貴金属薄膜が、ルテニウムおよび白金を含む請求項20に記載の方法。

【請求項22】 貴金属薄膜が、基板に隣接する、本質的にルテニウムからなる第1部分と、第1部分の上の、本質的に白金からなる第2部分を含む請求項21に記載の方法。

【請求項23】 基板上に貴金属薄膜を製造する方法であって、反応器内の反応室に基板を置くこと、反応室内に気化した貴金属前駆体をパルス送入して、基板上に貴金属前駆体の吸着した層を形成すること、過剰の気化した貴金属前駆体を除去すること、吸着した貴金属前駆体の層を、基板に酸素を含むガスを接触させることによって貴金属層に転化すること、過剰の酸素を含むガスおよび全ての反応副生産物を除去すること、所望の厚さの薄膜を形成するまで繰り返すことを含む方法。

【請求項24】 酸素が遊離酸素である請求項23に記載の方法。

【請求項25】 酸素が酸素分子である請求項24に記載の方法。

【請求項26】 集積回路中にキャパシタを製造する方法であって、

ドーピングした領域を有するシリコン基板上に第1の絶縁層を堆積させること、
絶縁層を貫通して基板と接触する導電性材料を形成すること、
導電性材料の露出した面にバリア層を堆積させること、
原子層堆積プロセスによってバリア層上に貴金属を含む第1の電極層を成長させること、
第1の電極層上に第2の絶縁層を成長させること、
原子層堆積プロセスによって第2の絶縁層上に貴金属を含む第2の電極層を成長させることを含む方法。

【請求項27】 原子層堆積プロセスが、基板表面を気化した貴金属前駆体および酸素を含むガスと交互に反応させることを含む請求項26に記載の方法。

【請求項28】 酸素が遊離酸素である請求項27に記載の方法。

【請求項29】 酸素が酸素分子である請求項28に記載の方法。

【請求項30】 バリア層が導電材料の露出した表面上に原子層堆積によって成長させた金属窒化物層を含む請求項26に記載の方法。

【請求項31】 バリア層が窒化シリコンタンタルを含む請求項30に記載の方法。

【請求項32】 第2の絶縁層が、原子層堆積によって成長させた高い誘電率を有する層を含む請求項26に記載の方法。

【請求項33】 第2の絶縁層が、チタン酸バリウム・ストロンチウムおよび酸化タンタルからなる群から選択される請求項32に記載の方法。

【請求項34】 超高密度磁気記録装置を製造する方法であって、
基板上に第1の強磁性記録層を形成すること、
原子層堆積プロセスによって第1の強磁性記録層の上に本質的に貴金属からなる非磁性層を形成すること、
非磁性層の上に第2の強磁性記録層を形成することを含む方法。

【請求項35】 原子層堆積プロセスが、基板表面を気化した貴金属前駆体および酸素と交互に反応させることを含む請求項34に記載の方法。

【請求項36】 非磁性層の厚さが約1nm～100nmである請求項35に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一般に、集積回路(IC)および磁気記録媒体に用いられるような貴金属(Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt)層を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ルテニウムは、例えばTa₂O₅および/または(Ba、Sr)TiO₃(BST)誘電体を有するダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー(D

RAM)のキャパシタ電極として最も有望な材料のひとつと考えられている。ルテニウムはまた不揮発性強誘電性メモリー用に可能性のある電極材料である。白金は電極材料として広く使用されてきたが、この概念には多くの欠点が結びついている。例えば、白金層をエッチングでパターン形成するのは非常に困難であり、白金は触媒作用でO₂を酸素原子に解離する。その形成した酸素は下地のバリアに拡散し、バリアは酸化されて抵抗層を形成する。これに対して、ルテニウム薄膜はエッチングによって容易にパターニングすることができ、RuO₂を形成することによって酸化を防ぎ、これは導電性が良い。さらにその高い作業機能性の故に、RuはSiO₂がkの高い誘電体に置き換わられるであろう将来のCMOSトランジスタ用の興味深い電極材料である。Ru、および同じ理由でIrは酸素拡散バリアの特性を満たす最良の候補であるが、PtおよびPdのような他の貴金属も上記の用途には見込みのある候補と考えられる。貴金属の定義に関してEncyclopedia Britanicaは、貴金属とは高温においてすら酸化に対して優れた抵抗性のあるいくつかの金属化学元素のいずれかであると述べており、グループ分けは厳密に定まっていなかったが、通常、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、オスミウム、イリジウム、白金、金を含むものと考えられている。すなわち、元素周期表の第二および第三遷移系列のVIII族、VIII族、Ib族のグループである。

【0003】 電極の用途に加え、Ru薄膜はリードライト・ヘッドおよび記録媒体双方で絶え間なく記録密度を高める要求が増加している磁気記録技術において、固定要素用に潜在的な用途が認められている(E. E. Fullerton, Solid State Technology, Sep. 2001, p. 87)。例えば、非強磁性的に結合した記録媒体では、3原子層の厚さのRu膜が2つの強磁性体層を分離するために使用される。長期的には、垂直記録方式(膜面に垂直に磁化する)が現在の面内、または長手方向の媒体に置き換わるものと予想される。膜面に対して垂直磁化する高性能の記録媒体を作るために、極薄(通常5原子厚さ未満)の磁性および非磁性層から構成される多層構造が提案されてきた。例えば、ここではRuおよびPdが非磁性材料として使用可能であろう。これらの磁気記録媒体の用途での明確な課題は、どのようにして膜厚を大きな基板面積にわたり原子層レベルで均一に制御するかである。

【0004】 現在の集積回路における金属化技術は銅の電気めっきに基づいている。しかし、首尾よく電着プロセスを行うには拡散バリア材料上に適切なシード層が必要である。通常、銅自体ほとんどの場合物理的蒸着法によって堆積させ、シード層材料として使用される。化学的気相成長および原子層堆積のような化学的方法は、銅のシード層により良好なステップ・カバレッジを与え

るものであるが、通常は銅のバリアへの接着が弱くなる。さらに、銅シードに関する一般的な問題は、それらが容易に酸化されることで、電解析出プロセスの最初に還元ステップが必要である。貴金属はその表面が容易に酸化されないで、それらは銅蒸着のシード層として使用することができる。

【0005】現在、Ru膜はスパッタまたは化学的気相成長(CVD)のいずれかによって堆積させる。Ru膜を堆積させるALDプロセスは、ALDによって堆積した薄膜の特性、特に優れたステップ・カバレッジ(整合性(conformality))、正確で簡単な厚さ制御、大面積での均一性が上述の用途に非常に価値のある特徴であるにも拘らず、報告されていなかった。

【0006】ALDによる金属堆積の開発作業における主たる問題は、ALDに使用できる金属前駆体は通常金属が高い酸化された状態にある化合物であるので、効果的な還元剤が無いことであった(M. RitolaおよびM. Leskela, Atomic Layer Deposition, Handbook of Thin Film Materials (薄膜材料ハンドブック)、H. S. Nalwa編, Academic Press, San Diego (2001), Vol. 1, Chapter 2, p. 103)。一般の手法は金属を除去する以外に、通常プロトン化した形でそのままになっている金属化合物の配位子を除去する還元剤を探すことであった。この反応の最も単純なものは水素ラジカルを還元剤として使用するプロセスである(A. Sherman, 米国特許第5,916,365号)。

【0007】 $ML_n(g) \rightarrow ML_{n-x}(g)$ (化学吸着)、ここで $x=0 \dots n-1$

$ML_{n-x}(g) + (n-x)H(g) \rightarrow M(s) + (n-x)HL(g)$

【0008】ALDのために研究された他の還元剤は、ジシラン、ジボラン、水素、ホルムアルデヒド、亜鉛元素を含む。後者の例では、亜鉛は例えば $ZnCl_2$ などの揮発性ハロゲン化亜鉛の形をしたハロゲン配位子を除去する。

【0009】Aoyama等(Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) pp. 2194~2199)はキャパシタ電極を目的としたルテニウム薄膜を堆積させるCVDプロセスを検討した。彼らはルテニウム前駆体としてビス-(シクロペンタジエニル)ルテニウム($Ru(Cp)_2$)を、および $Ru(Cp)_2$ ガスを分解するための反応性ガスとして O_2 を使用した。成長温度を230から315°Cに変化させ、堆積速度は315°Cで25nm/分であった。しかし、炭素および水素が堆積膜の中に有害な不純物として取り込まれ、したがって膜の抵抗が増加した。さらに、均一性のある大面積を獲得すること、および正確な厚さ制御に関する問題など、CVD法の一般的な制約はまだ残っている。加え

て、良好なステップ・カバレッジと膜の純度の高さを同時に得るのは困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の一目的は、従来技術の問題を除去し、ALDによって金属薄膜を製造する新規な方法を提供することである。詳細には、本発明の目的は基板上に原子層堆積法によって導電性貴金属薄膜を製造するプロセスを提供することである。

【0011】本発明の第三の目的は超高密度磁気記録装置を製造する方法を提供することである。これらの、および他の目的は、以下の明細書から明らかにされる、知られたプロセスを越えるその利点と共に、以下に説明し特許請求する発明によって達成される。

【0012】

【課題を解決するための手段】今、我々はALDによって金属薄膜を堆積させる新規な方法を発明した。一般に、本発明はルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金などの貴金属薄膜を堆積するのに適している。

【0013】得られるALD堆積した金属薄膜は、例えばキャパシタ電極として、ゲート電極として、および銅金属化のシード層としてICに使用することができ、同様に強磁性層を分離するための、磁気媒体の非磁性層として使用することができる。

【0014】本発明の好ましい実施形態では、気化された貴金属の前駆体が反応室中にパルス送入され、それは反応室に置かれた基板の表面と接触して基板上に金属前駆体の分子層を形成する。反応室は過剰の気化した金属前駆体を除去するためにバージする。驚くべきことに、我々はここで分子の形をした特殊な酸素が貴金属化合物を元素の形に還元できることを発見した。金属前駆体と酸素間の反応を用いて高品質の金属薄膜を堆積させることができる。これは、酸素が通常ALDにおいて酸化源となる化学物質であり、そのような化学物質でさえ、その反応性は通常500°C以下の温度ではさほど大きくないと考えられているので、驚くべきことである。明らかに本明細書で述べる還元のメカニズムは、配位子がそのまま除去される以前調査したALD金属プロセスとは異なっている。本明細書に開示するプロセスでは、酸素は明らかに配位子を炭素酸化物と水に酸化し、驚くべきことは、安定な酸化物を有することで知られているこれらの金属(Ruのような)ですら金属酸化物を形成する代わりに金属を還元する。したがって、好ましい実施形態では、吸着した貴金属前駆体を含む基板は酸素、好ましくは遊離酸素およびさらに好ましくは酸素分子を含む反応ガスと接触させられる。例えば、基板表面に化学的に吸着されたルテニウム化合物および白金化合物は酸素を使用することによって、または H_2O_2 などの酸素を含む前駆体を反応器内で酸素に分解して酸素を反応室の中に供給することによって、金属元素に還元することができ

る。ルテニウムおよび白金は貴金属であるので、酸素は吸着した他の貴金属の前駆体を同様に元素の形に交換できると結論付けることができる。無論、水素電極と比較して貴金属よりも低い正電位をもつ金属は、これらの金属が貴金属よりもっと安定した酸化物を形成するので、このメカニズムは期待できない。

【0015】一実施形態では、貴金属を含む電極層は集積回路のキャパシタ構造に形成される。さらに他の実施形態では、非磁性分離層として働く貴金属の極薄膜が超高密度磁気記録装置を製造するのに使用される。

【0016】さらに詳細には、好ましい実施形態では、基板上の導電性貴金属薄膜は、基板を反応室内の反応室に置き、気化した貴金属前駆体を反応室中に供給して基板上に前駆体の単分子層を形成し、過剰の気化した前駆体を反応室から除去し、基板上の前駆体と酸素が反応するように酸素を含む第2の反応ガスを反応室に供給し、反応室から過剰の反応ガスと反応副生産物を除去し、所望の厚さの薄膜が得られるまで繰り返すことによって製造される。

【0017】一実施形態では、ドーピングしたシリコン基板上に第1の絶縁層を堆積させ、絶縁層を貫通して導電性材料を配置して基板と接触させ、導電性材料の露出した面にバリア層を堆積させ、原子層堆積プロセスによってバリア層上に貴金属を含む第1の電極層を堆積させ、第1の電極層上に第2の絶縁層を堆積させ、原子層堆積プロセスによって第2の絶縁層上に貴金属を含む第2の電極層を堆積させることによってキャパシタ構造が製造される。

【0018】他の実施形態では、基板上に第1の強磁性記録層を形成し、原子層堆積プロセスによって第1の強磁性記録層の上に本質的に貴金属からなる非磁性層を形成し、非磁性層上に第2の強磁性記録層を形成することによって超高密度磁気記録装置が製造される。

【0019】本発明を採用して多くの利益が得られる。ALDの良く知られた有利な特徴（正確で簡単な膜厚の制御、優れたステップ・カバレッジすなわち整合性、および大面積での均一性）を金属薄膜の堆積で得ることができる。本発明の方法は、優れたステップ・カバレッジ性をもつ高品質の薄膜を製造する方法を提供する。本プロセスは特に高アスペクト比のピアおよび溝、部分的に高く隆起した領域、または表面を粗くする他の同様な表面構造を有する構造への導電層作製に有益である。本気相プロセスは、集積回路（IC）または磁気記録媒体の製造に用いられる現在のプロセス設備に容易に組み込むことができる。

【0020】本発明によって堆積した金属膜中に存在する不純物の量は少なく、膜の導電性を高くしたい場合には重要である。H、C、N不純物の量は通常0.1～0.3原子%程度である。残留酸素の量は通常0.3～0.5原子%程度である。

【0021】膜の均一性およびプロセスの再現性は、驚くことに基板表面に水酸基を供給することによって向上する。この水酸基に富んだ表面は核形成を促進するものであり、 Al_2O_3 、または TiO_2 などの金属酸化物の極薄層を堆積させることによって非常に容易に実現できる。一実施形態では、金属酸化物の層は酸素源として H_2O および/または H_2O_2 を使用することによってALDによって堆積させられる。

【0022】

10 【発明の実施の形態】本発明は一般に原子層堆積プロセスによって薄膜を製造する方法に関する。通常のALD法によれば、表面を有する基板を反応室に置き、基板を減圧下で適切な成長温度まで加熱し、第1の反応物を反応室内に気相パルスで導入し（以後は「ガス状反応物をパルス送入する」ともいう）、基板の表面に接触させて表面上に約1層以下の反応物の単分子層をわずかに結合または吸収させ、過剰の第1反応物を反応室から蒸気またはガスの形で排出し、第2のガス状反応物を基板上にパルス送入して第2反応物と表面に結合している第1反応物の間で反応させ、過剰の第2反応物および表面反応によるガス状の副生産物を反応室から排出し、パルス送入と排出のステップを指示された順序で堆積薄膜が所望の厚さに達するまで繰り返す。この方法は前駆体化学物質の制御された表面反応に基づく。反応物を交互に反応室に供給することによって、気相反応が回避される。蒸気相の反応物は、排出ステップおよび/または不活性ガス（例えば窒素またはアルゴン）のパルス送入などで過剰の反応物および/または反応副生産物を反応室から除去することによって互いに分離される。

30 【0023】好ましい実施形態によれば、貴金属薄膜は少なくとも以下のステップを含む方法によって基板表面上に製造される。すなわち、表面を有する基板を反応室に供給すること、気化した貴金属の前駆体を反応室にパルス送入して、基板上に金属前駆体の分子層を形成させること、反応室をバージして過剰の気化した貴金属前駆体を除去すること、酸素を含むガスを基板上に供給すること、反応室をバージして過剰の酸素を含むガスおよび基板上の金属前駆体層と酸素の間の反応で生成したガス状の副生産物を除去すること、パルス送入とバージのステップを堆積薄膜が所望の厚さに達するまで繰り返すこと。

【0024】本発明の他の実施形態によれば、最終金属構造は互いに接する2つ以上の異なる貴金属からなっている。例えば、堆積を白金の堆積で始め、ルテニウムの堆積で終わることができる。

【0025】基板は様々な種類の材料とすることが可能である。集積回路を製造する場合、基板は化学的および物理的特性の異なる多くの薄膜を含むことが好ましい。基板の表面は Ta_2O_5 または $(Ba, Sr)TiO_3$ などの誘電層であってもよい。さらに、基板表面はパタ

ーニングされていてもよく、したがって、小さな(1 μ m未満)の節(nodes)、約2:1から150:1およびそれ以上の高いアスペクト比を有するビアおよび/または溝からなる。

【0026】したがって、集積回路中にキャパシタ構造を製造する好ましいプロセスでは、貴金属層が例えば金属窒化物を含むバリア層上に堆積することが好ましい。一実施形態においてそのプロセスは、トランジスタの活性部分を形成する、ドーピングした領域を有するシリコン基板を提供すること、基板上に第1の絶縁層を堆積させること、導電材料を、それが露出面を形成する絶縁層を貫通して延びるようにシリコン基板と接触させること、導電材料の露出した表面を本質的に被覆するバリア層を堆積させること、バリア層の上に貴金属を含む第1の電極層を原子層堆積によって堆積させること、第1の電極層の上に第2の絶縁層を堆積させること、第2の絶縁体に貴金属を含む第2の電極層を原子層堆積によって堆積させることを含む。

【0027】また、基板層は超高密度磁気記録装置を製造するときのように、強磁性層を含むことができ、第1および第2の強磁性記録層が基板上に形成され、第2は第1から分離され、貴金属の非磁性層を含む分離層はALDによって第1と第2の強磁性層の間に堆積させることが好ましい。

【0028】ALDプロセスに使用される貴金属前駆体は、金属前駆体が気相であるかまたは反応室内に導入される前に気化されて基板表面に接触し、前駆体が基板に結合するならば、固体、液体またはガス状の材料とすることができる。「気化した前駆体を基板上にパルス送入する」とは、前駆体の蒸気を反応室内に限られた時間導入することを意味する。通常、パルス送入時間は約0.05から0秒である。しかし、基板の種類およびその表面積によってパルス送入時間は10秒より長くなってもよい。

【0029】本発明の方法において、導電性貴金属層を堆積させる適切な金属前駆体は、一般に金属が酸素または炭素のいずれかと結合、または配位結合している化合物であり、さらに好ましくは金属のメタロセン化合物またはペタロセン化合物である。ルテニウム薄膜を堆積させる場合、好ましい金属前駆体はビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム、およびトリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ルテニウム(M)、およびビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ルテニウムやビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)(1, 5-シクロオクタジエン)ルテニウム(II)など、その誘導体である。白金膜を堆積させる場合、好ましい金属前駆体は、(トリメチル)メチルシクロペンタジエニル白金(IV)、白金(II)アセチルアセトナト、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジ

オナト)白金(II)およびその誘導体である。

【0030】「反応室をバージする」とは、ガス状前駆体および/または前駆体間で形成されたガス状の副生産物を、真空ポンプで室内を排出する、および/またはアルゴンまたは窒素などの不活性ガスで反応室内を置換する(バージング)などによって反応室から除去することを意味する。通常のバージング時間は約0.05~20秒である。

【0031】酸素を含むパルスは、酸素または酸素と他のガスの混合物を反応室内にパルス送入することによって、あるいはH₂O₂、N₂Oおよび/または有機酸化物などの酸素を含む化学物質を分解させて反応室内に酸素を形成させることによって供給される。例えば、気化したH₂O₂水溶液のパルスを反応室内に導入し、パルスを反応室内の触媒上に導き、その後反応室内に導くことによって酸素を含むパルスを触媒作用で形成することができる。例えば、触媒表面は1個の白金またはパラジウムであることが好ましい。

【0032】酸素パルスは好ましくは遊離酸素を含むガス・パルス、さらに好ましくは分子酸素を含むガス・パルスであり、したがって、酸素と不活性ガス、例えば窒素またはアルゴンとの混合物からなることができる。酸素を含むガスの酸素含有量は約10~25%であることが好ましい。したがって、ひとつの好ましい酸素源は空気である。比較的小さな基板(例えば4インチ・ウェーハまで)の場合、酸素を含むガスの質量流速は、約1~25 sccmであることが好ましく、もっと好ましくは約1~8 sccmである。より大きな基板の場合、酸素を含むガスの質量流速は規模が大きくなる。

【0033】反応空間の圧力は通常約0.01~20ミリバールであり、より好ましくは1~10ミリバールである。膜の堆積を開始する前に、基板は通常適切な成長温度まで加熱される。好ましくは、金属薄膜の成長温度は約200~500℃であり、より好ましくはRuで約300~360℃、Ptで約250~400℃である。

【0034】プロセス時間は製造する層の厚さおよび膜の堆積速度に依存する。ALDにおける薄膜の堆積速度は1サイクル当りの厚さとして定められる。1サイクルは前駆体のパルス送入と排出ステップからなり、通常1サイクルの継続時間は約0.2~30秒である。

【0035】本発明の方法による薄膜堆積に使用される反応器の適切な構成の例は、例えば、市場で入手可能なASM Microchemistry Ltd.によって製造されているF-120 and Pulsar(登録商標)反応器などのALD装置である。これらのALD反応器に加え、薄膜のALD堆積が可能な多くの種類の反応器が、前駆体のパルス送入のための適当な装置と手段を備えるCVD反応器を含めて、本発明の方法を実施するのに使用できる。堆積プロセスは任意選択的にクラスター・ツール中で実施することができ、基板は

前段のプロセス・ステップから到着し、金属膜が基板上に製造され、次いで基板は次のプロセス・ステップへ搬送される。クラスター・ツールにおいては、反応空間の温度が一定に保たれ、これは基板を運転ごとにプロセス温度に加熱する反応器と比較して明らかに処理量が向上する。

【0036】独立型の反応器はロード・ロック(load lock)を装備することができる。その場合、各運転の間に反応空間を冷ます必要はない。

【0037】一実施形態では、本発明はキャパシタ電極を堆積させる方法を提供する。シリコン基板30にはトランジスタの活性部分であるドーブした領域34がある。酸化物電界32がトランジスタを互いに分離する。絶縁層36、例えばSiO₂を基板上に成長させる。絶縁層を平坦化する。レジスト層38を絶縁層36の上に形成し、開口40を形成するようにパターニングする。ピアを絶縁層にエッチングし、ピアを導電性材料50、例えばポリシリコンで充填する。ポリシリコン層をピア・プラグおよびプラグ上の歯形の延長部が構造に残るようにパターニングおよびエッチングする。ポリシリコンの歯は下部電極に必要な高価な金属の量を最小にする。ポリシリコンの露出した表面は、エッチング・ステップの後、ポリシリコンの表面積ができるだけ大きくなるように非常に粗くてもよい。バリア層52、例えば窒化シリコンタンタルTa_xSi_yN_zを基板上に例えば原子層堆積(ALD)によって堆積させる。バリア層がポリシリコン表面の上または近くにだけ残るように、バリア層をパターニングし、エッチングする。

【0038】貴金属、例えばPtまたはRuを基板上にALDによって堆積させ、次いで金属54がバリア層52の上または近くにだけ残るように、金属層をパターニングし、エッチングする。その後、キャパシタ絶縁体56を基板上に堆積させる。キャパシタ絶縁体56は高誘電率を有する、すなわちkの高い材料であることが好ましい。kの高い材料はkの値が≥5、もっと好ましくは≥10、さらに好ましくは≥20である。バリウムチタン酸ストロンチウム(BST)およびタンタル酸化物Ta₂O₅はkの高い適切な材料の例として使用される。kの高い層は任意選択的にアニールして層の結晶性と誘電率を増加させる。最終的に、上部電極58、例えばRuまたはPtをkの高い材料56の上に堆積させ、キャパシタに届く(電氣的に接触する)ようにパターニングおよびエッチングする。

【0039】キャパシタを作る他の方法はポリシリコンの堆積の後に基板表面を平坦化し、次いでポリシリコン上に金属のこぶ(knob)を形成することである。しかし、キャパシタの有効面積を増加するために比較的に厚い金属がポリシリコン・プラグ上に必要である。その場合、金属、例えばALDによって堆積させたPtまたはRuが絶縁体36の面上に延びる「歯」の部分形成

する。

【0040】キャパシタの有効面積を増加させる他の方法は、基板上に窪みをエッチングして窪みの壁および底にキャパシタ構造を形成する。図5に示したように、第1の絶縁体層36を貫通して延びるポリシリコン・プラグ50がある。第2の絶縁体層70(例えばSiO₂)を第1の絶縁体層およびポリシリコン・プラグの上に堆積させる。第2の絶縁体層70の表面に配置したレジスト72を、ポリシリコン・プラグ50上に開口74を形成できるようにパターニングする。図6を参照すれば、第2の絶縁体をキャパシタ窪み96が形成されるまでエッチングする。残ったレジストを除去する。次いでバリア層、例えばTa_xSi_yN_zを基板上に堆積させ、ポリシリコン・プラグの頂部表面のみがバリア76で被覆されるようにパターニングする。下部金属電極、例えばPtまたはRuをALDによって基板上に堆積させ、窪みの底と壁のみが下部金属電極90で被覆されるようにパターニングおよびエッチングする。kの高い誘電層92、例えばBSTを基板上に例えばALDによって堆積させる。誘電層92の結晶性および誘電率を増加させるために任意選択的にアニーリング・ステップを用いることができる。最終的に、上部金属電極94、例えばPtまたはRuを本発明によってkの高い薄膜92上にALDで堆積させる。

【0041】さらに、保有する基板面積を最小に留めながら、DRAMキャパシタの有効面積を増加させる他の方法は、シリコン基板上にエッチングした深い窪みの中にキャパシタ構造を配置することである。この構造は溝形キャパシタと呼ばれる。図7はアドレス・ラインおよび半導体の活性素子のない溝形キャパシタを示している。シリコン基板110上に多層薄膜112で被覆された表面を有する溝がある。堆積はバリア層114、例えばTa_xSi_yN_zを形成することから始める。これは金属珪化物の形成を避けるためにシリコンと白金族金属またはルテニウムの間に形成することが好ましい。バリア層114上に第1の金属電極116、例えばPtまたはRuを本発明によってALDによって堆積させる。第1の金属電極層116上にkの高い層118、例えばBSTを例えばALDによって堆積させる。kの高い層118上に第2の金属電極層120、例えばPtまたはRuを本発明によってALDによって堆積させる。溝がポリシリコン124で充填される場合には、第2の金属電極120をバリア薄膜122、例えばTa_xSi_yN_zで保護することが好ましい。金属電極の厚さは約1μm~200nmから選択され、用途によってはさらに厚い。

【0042】任意選択的に、基板表面に水酸基を与えることで堆積を開始することによって堆積プロセスを増強することができる。一実施形態では、金属膜の堆積を開始する前にAl₂O₃、またはTiO₂などの金属酸化物

の薄い開始層を堆積させる。表面に付着したアンモニアのフラグメント、すなわち -NH_2 および =NH 基もまた金属堆積の核形成点として働くことができる。10Åから20Åの酸化物の層は金属堆積プロセスにおいて所望の改善、すなわち、プロセスの生産性および膜の均一性の改善を与えることができる。金属堆積58に先立って、DRAMの場合に $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、56、CMOSトランジスタの場合に ZrO_2 または HfO_2 などの誘電堆積が行われ、そのプロセスが水酸基で被覆された誘電表面を残す場合は、別途の水酸化ステップは必要ない。この誘電堆積プロセスの例は全て水ベースのALD酸化物プロセスである。さらに、水酸基が不足する表面は反応性化合物、例えば過酸化水素(H_2O_2)などで再水酸化することができる。これは、例えば本発明の金属堆積の前に絶縁層を成長させることができない場合に有利である。

【0043】超高密度記録の場合、基板150上の強磁性記録層を非磁性層154、例えばRu、で厚み方向に2つの部分152と156に分離するのが有利である。結果として、表面の非常の小さな磁性ビットの磁気分極状態の安定性が高まり、磁気分極状態の自発的ランダム反転が回避される。非磁性的に結合した媒体の形成を助けるRu膜154が本発明によって堆積する。

【0044】さらに本発明の他の実施形態によれば、二重タマシシ構造におけるビアおよび溝の銅金属化のために使用するシード層を堆積させる。この実施形態では拡散バリアで被覆した溝およびビアを有する基板が反応室内に供給される。Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Ptから選択された少なくとも1つの金属からなるシード層を、上述のように排出ステップおよび/または不活性ガス(例えば窒素またはアルゴン)のパルスによって互いに分離された、金属源の化学物質および酸素源化学物質の交互の気相パルスから堆積させる。得られるシード層の厚さは約1nm~30nmであり、あるいは溝およびビアの寸法によってはさらに厚くすることができる。シード層は、例えば電気めっきまたはCVDプロセスによる銅の堆積のための出発層として有用である。以下の非制限実施例は発明をさらに詳細に説明するものである。

【0045】実施例1

ルテニウム薄膜をフロー式F-120 ALD反応器(ASM Microchemistry)中で堆積させた。ビス-(シクロペンタジエニル)ルテニウム($\text{Ru}(\text{Cp})_2$)および空気(パルス送入中の流速8sccm)を前駆体として使用した。ルテニウム薄膜を薄い Al_2O_3 膜で被覆した $5 \times 5 \text{ cm}^2$ のホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。成長温度は350℃であった。

【0046】 Al_2O_3 膜は均一なルテニウム膜および

再現性のあるプロセスを得るために有用であることが判った。本発明者は、これが Al_2O_3 膜上の高密度の水酸基(-OH)などの反応部位によるものと想定した。この反応部位の密度はALDによって堆積させた Al_2O_3 薄膜の新鮮な表面で高い。この実験において、Ru膜の適切な成長を開始するための Al_2O_3 薄膜を、前駆体として AlCl_3 、および H_2O または H_2O_2 を使用してALDによって製造した。総量40サイクルの Al_2O_3 を使用した。

10 【0047】ルテニウム前駆体の投与の影響は気化温度を変えることによって変化させた。したがって、反応器内の開放気化容器(open evaporation boat)の温度を45℃~70℃に変化させた。膜の堆積速度および品質を調査した。

【0048】気化したルテニウム前駆体のパルス長は0.5秒、その後のバージは0.5秒であった。空気パルスのパルス長は0.2秒、その後のバージは0.5秒であった。サイクルの総計は3000回であった。図1の結果は、堆積速度がその蒸気圧によって変化する、すなわちその気化温度によって変化する RuCp_2 の投与量には依存しないことを示している。これは膜の堆積がALDの特徴である自己制限(self-limiting)的に進行していることを実証している。したがって、ALDの特徴の全ての利点を利用できる。

【0049】実施例2

ルテニウム薄膜をフロー式F-120 ALD反応器(ASM Microchemistry)中で堆積させた。ビス-(シクロペンタジエニル)ルテニウム($\text{Ru}(\text{Cp})_2$)および空気(パルス送入中の流速8sccm)を前駆体として使用した。 $\text{Ru}(\text{Cp})_2$ を反応器内の開放容器から50℃で気化させた。ルテニウム膜を薄い Al_2O_3 膜で被覆した $5 \times 5 \text{ cm}^2$ のホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。成長温度は350℃であった。

【0050】ルテニウム前駆体の投与の影響は気化した前駆体のパルス長を0.2秒から1.2秒まで変えることによって変化させた。膜の堆積速度および品質を調査した。ルテニウム・パルスの後のバージは0.5秒であった。空気パルスのパルス長は0.2秒であり、その後のバージは0.5秒であった。サイクルの総計は3000回であった。

【0051】表1の結果はパルス時間が0.2秒以上のとき、堆積速度がそのパルス長によって変化する RuCp_2 の投与量とは無関係であることを示している。これは膜の堆積がALDの特徴である自己制限的に進行していることを実証している。

【0052】表1 RuCp_2 パルス長の影響

| Ru Cp ₂ パルス長 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å/ サイクル) | 厚さ (Å) |
|----------------------------|--------------------------------|-------------------|--------|
| 0.2 s | 17.9 | 0.20 | 400 |
| 0.5 s | 14.4 | 0.43 | 860 |
| 0.5 s | 15.0 | 0.44 | 870 |
| 0.7 s | 14.9 | 0.47 | 940 |
| 1.0 s | 14.1 | 0.47 | 940 |
| 1.2 s | 13.9 | 0.48 | 960 |

【0053】実施例3

ルテニウム薄膜をフロー式F-120 ALD反応器 (ASM Microchemistry) 中で堆積させた。ビスー (シクロペンタジエニル) ルテニウム (Ru (Cp)₂) および空気を前駆体として使用した。Ru (Cp)₂ を反応器内の開放容器から50℃で気化させた。ルテニウム膜を薄いAl₂O₃膜で被覆した5cm×5cmのホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。試験した成長温度は350℃であった。

【0054】気化したルテニウム前駆体のパルス長は0.5秒、その後のバージは0.5秒であった。空気パルスのパルス長は0.2秒、その後のバージは0.5秒*

*であった。サイクルの総計は2000回であった。

【0055】酸素の投与の影響を、空気の流速を0から14秒まで変えることによって試験した。膜の堆積速度および品質を調査した。表2の結果は堆積速度が4sccm以上の空気流には無関係であることを示している。これは膜の堆積がALDの特徴である自己制限的に進行していることを実証している。さらに、膜の堆積が空気なしには進行しないので、堆積はRu Cp₂の分解によるものではなく、Ru Cp₂と酸素の間の反応によるものであることを実証している。

【0056】表2 空気流速の影響

| 空気流速 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å/ サイクル) | 厚さ (Å) |
|---------|--------------------------------|-------------------|--------|
| 14 sccm | 12.1 | 0.35 | 700 |
| 8 sccm | 15.0 | 0.44 | 870 |
| 8 sccm | 14.4 | 0.43 | 860 |
| 4 sccm | 14.4 | 0.43 | 860 |
| 2 sccm | 12.3 | 0.34 | 680 |
| 1 sccm | 12.4 | 0.31 | 610 |
| 0 sccm | — | — | 膜なし |

【0057】実施例4

ルテニウム薄膜をフロー式F-120 ALD反応器 (ASM Microchemistry) 中で堆積させた。ビスー (シクロペンタジエニル) ルテニウム (Ru (Cp)₂) および空気 (パルス送入中の流速1sccm) を前駆体として使用した。Ru (Cp)₂ を反応器内の開放容器から50℃で気化させた。ルテニウム膜を薄いAl₂O₃膜で被覆した5×5cm²のホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。試験した成長温度は350℃であった。

【0058】気化したルテニウム前駆体のパルス長は *

※0.5秒、その後のバージ時間は0.5秒であった。空気パルスのパルス長を変化させ、その後のバージは0.5秒であった。サイクルの総計は2000回であった。

【0059】酸素の投与の影響を、空気パルスの長さを0.2から2.0秒まで変えることによって試験した。酸素の流速は1sccmであった。膜の堆積速度および品質を調査した。表3の結果は堆積速度が1秒以上の空気パルス長には無関係であることを示している。これは膜の堆積がALDの特徴である自己制限的に進行していることを実証している。

【0060】表3 空気パルス長の影響

| 空気パルス長 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å/ サイクル) | 厚さ (Å) |
|--------|--------------------------------|-------------------|--------|
| 0.2 s | 12.4 | 0.31 | 610 |
| 0.5 s | 13.1 | 0.32 | 640 |
| 0.7 s | 12.4 | 0.38 | 760 |
| 1.0 s | 12.4 | 0.39 | 780 |
| 1.0 s | 12.5 | 0.43 | 860 |
| 1.5 s | 12.0 | 0.44 | 880 |
| 2.0 s | 11.7 | 0.45 | 890 |

【0061】実施例5

ルテニウム薄膜をフロー式F-120 ALD反応器 (ASM Microchemistry) 中で堆積させた。ビスー (シクロペンタジエニル) ルテニウム (Ru (Cp)₂) および空気 (パルス送入中の流速8sccm) を前駆体として使用した。Ru (Cp)₂ を反応器内の開放容器から50℃で気化させた。ルテニウム膜

を薄いAl₂O₃膜で被覆した5cm×5cmのホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。試験した成長温度は350℃であった。

【0062】気化したルテニウム前駆体のパルス長は0.5秒、その後のバージ時間は0.5秒であった。空気パルスのパルス長は0.2秒、その後のバージは変化させた。サイクルの総計は2000回であった。

【0063】空気パルスの後のパージ長さの影響を、パージ長さを0.2から1.0秒まで変えることによって試験した。膜の堆積速度および品質を調査した。表4の結果はパージ時間には依存性がないことを示しており、したがって前駆体のパルスが良く分離されていることを実証している。

【0064】表4 空気パルス後のパージ長さの影響

| 空気パージ長さ | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å/サイクル) | 厚さ (Å) |
|---------|-----------------------------|---------------|--------|
| 0.2 s | 12.1 | 0.41 | 810 |
| 0.5 s | 14.4 | 0.43 | 860 |
| 0.5 s | 15.0 | 0.44 | 870 |
| 1.0 s | 13.1 | 0.40 | 800 |

【0065】実施例6

ルテニウム薄膜をフロー式F-120 ALD反応器 (ASM Microchemistry) 中で堆積させた。ビスー (シクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\text{Cp})_2$) および空気 (パルス送入中の流速8 sccm) を前駆体として使用した。Ru (Cp)₂ を反応*

| Ru (Cp) ₂ 後のパージ長さ | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å/サイクル) | 厚さ (Å) |
|---|-----------------------------|---------------|--------|
| 0.2 s | 13.3 | 0.40 | 790 |
| 0.5 s | 14.4 | 0.43 | 860 |
| 0.5 s | 15.0 | 0.44 | 870 |
| 1.0 s | 12.9 | 0.38 | 750 |

【0069】実施例7

ルテニウム薄膜をフロー式F-120 (登録商標) ALD反応器 (ASM Microchemistry) 中で堆積させた。ビスー (シクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\text{Cp})_2$) および空気 (パルス送入中の流速8 sccm) を前駆体として使用した。Ru (Cp)₂ を反応器内の開放容器から50℃で気化させた。ルテニウム膜を薄いAl₂O₃膜で被覆した5×5 cm²の

※は350および300℃であった。サイクル数の総計の影響を試験した。膜の堆積速度および品質を調査した。表6および7は、ALDの特徴として膜の厚さが適用した堆積サイクルの数によって簡単に、しかし正確に制御できることを示している。しかし、膜堆積の始まりには堆積速度の低い開始期間が存在するようである。これは酸化物表面の初期核の形成に貢献し得る。

【0070】表6 成長温度350℃におけるサイクル数の影響

| サイクル数 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å/サイクル) | 厚さ (Å) |
|-------|-----------------------------|---------------|--------|
| 1000 | 17.6 | 0.39 | 390 |
| 1000 | 15.1 | 0.35 | 350 |
| 2000 | 14.4 | 0.43 | 860 |
| 2000 | 16.0 | 0.44 | 870 |
| 3000 | 12.9 | 0.41 | 1240 |
| 3000 | 13.3 | 0.39 | 1170 |
| 4000 | 11.7 | 0.41 | 1620 |
| 4000 | 12.6 | 0.44 | 1740 |

【0071】表7 成長温度300℃におけるサイク★40★ル数の影響

| サイクル数 | 抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$) | 堆積速度 (Å/サイクル) | 厚さ (Å) | 注 |
|-------|-----------------------------|---------------|--------|----------------|
| 1000 | 257 | 0.09 | 90 | 薄く不均一な膜、導電性に劣る |
| 2000 | 19.0 | 0.18 | 350 | 金属光沢のある均一な膜 |
| 3000 | 14.7 | 0.27 | 810 | 金属光沢のある均一な膜 |
| 4000 | 12.5 | 0.29 | 1150 | 金属光沢のある均一な膜 |

【0072】実施例8

ルテニウム薄膜をフロー式F-120 ALD反応器 (ASM Microchemistry) 中で堆積さ

せた。ビスー (シクロペンタジエニル) ルテニウム ($\text{Ru}(\text{Cp})_2$) および空気 (パルス送入中の流速8 sccm) を前駆体として使用した。Ru (Cp)₂ を反応

* 器内の開放容器から50℃で気化させた。ルテニウム膜を薄いAl₂O₃膜で被覆した5 cm×5 cmのホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。ここでもAl₂O₃膜が平滑で再現性のあるルテニウム膜を得るのに有益であることが判明した。試験した成長温度は350℃であった。

【0066】気化したルテニウム前駆体のパルス長は0.5秒、その後のパージ時間は変化させた。空気パルスのパルス長は0.2秒、その後のパージは0.5秒であった。サイクルの総計は2000回であった。

【0067】Ru (Cp)₂ パルスの後のパージ長さの影響を、パージ長さを0.2から1.0秒まで変えることによって試験した。膜の堆積速度および品質を調査した。表5の結果はパージ時間には依存性がないことを示しており、したがって前駆体のパルスが良く分離されていることを実証している。

【0068】表5 Ru (Cp)₂ パルス後のパージ長さの影響

器内の開放容器から50℃で気化させた。ルテニウム膜を薄いAl₂O₃膜で被覆した5cm×5cmのホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。ここでもAl₂O₃膜が均一なルテニウム膜および再現性のあるプロセスを得るのに有益であることが判明した。同様に、堆積させたTiO₂もこのような有益な効果を有していることが判明した。

【0073】この実験において、核形成およびそれによってRu膜の適切な堆積を開始させるための薄いAl₂O₃膜は、AlCl₃およびH₂OまたはH₂O₂を前駆体として使用し、ALDによって製造した。Ru膜の成長を開始する前に総計40サイクルのAl₂O₃を使用した。

【0074】膜の堆積および品質に及ぼす成長温度の影響を試験した。図2に示すように、250から450℃*

| 堆積温度 (℃) | Ru (原子%) | O (原子%) | C (原子%) | N (原子%) | H (原子%) |
|-------------|----------|---------|---------|---------|---------|
| 400 | ~100 | <0.5 | <0.3 | <0.1 | <0.2 |
| 350 | ~100 | <0.4 | <0.2 | <0.1 | <0.2 |
| 300 | ~100 | <1.5 | <0.3 | <0.1 | <0.4 |

【0076】実施例9

ルテニウム薄膜をフロー式F-120 ALD反応器(ASM Microchemistry)中で堆積させた。ビスー(シクロペンタジエニル)ルテニウム(Ru(Cp)₂)および30%の過酸化水素溶液を前駆体として使用した。Ru(Cp)₂を反応器内の開放容器から75℃で気化させた。過酸化水溶液を室温に保ち反応器内にニードルおよびソレノイド・バルブを通して導入した。ルテニウム膜を薄いAl₂O₃膜で被覆した5cm×5cmのホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。Al₂O₃膜が平滑なルテニウム膜と再現性のあるプロセスを得るのに有益であることが判明した。

【0077】ルテニウム膜の堆積を、ALD法によってRu(Cp)₂およびH₂O₂を反応器内に交互にパルス送入することにより実施した。H₂O₂を白金・プレートの上にパルス送入してH₂O₂をO₂に分解した。Ru(Cp)₂のパルス長は0.2~1.0秒の間で変化させ、H₂O₂のパルス長は0.5~2.0秒の間で変化させた。バース・パルスの長さは常に、Ru(Cp)₂のパルス送入の後に0.5秒、H₂O₂のパルス送入の後に1.5秒であった。

【0078】膜を350℃で堆積させた。Ru(Cp)₂のパルス長を0.2~1.0秒の間で変化させ、H₂O₂のパルス長が2.0秒のとき、得られた堆積は0.41~0.44Å/サイクルで変化した。Ru(Cp)₂のパルス長を一定(0.5秒)に保ち、H₂O₂のパルス長を0.5~2.0秒の間で変化させたとき、堆積速度はそれぞれ0.35から0.44Å/サイクルに増加した。XRD測定によると、膜は多結晶性のルテニウム金属であった。膜の抵抗は10~15μΩcmで変化した。抵抗は4針法で測定した。

*の成長温度を試験した。300、350、および400℃で堆積させた膜の、ルテニウム、酸素、炭素、窒素、水素の含有量を弾性反跳飛行時間検出分析(TOF-ERDA)によって測定した。その結果を表8に示す。気化したルテニウム前駆体のパルス長は0.5秒、その後のバースは0.5秒であった。空気パルスのパルス長は0.2秒、その後のバースは0.5秒であった。サイクルの総計は3000回であった。表1に示す結果は、275℃~400℃の広い温度範囲にわたって抵抗の低いRu膜が得られることを示している。堆積速度および膜の純度の観点から、350℃~400℃の堆積温度を用いるのが有益である。しかしすでに300℃で膜の純度は優れている。

【0075】表8 TOF-ERDAによるルテニウム薄膜の組成

20 【0079】実施例10

ルテニウム薄膜の堆積実験をフロー式F-120 ALD反応器(ASM Microchemistry)中で実施した。ビスー(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)ルテニウム(II)(Ru(thd)₂)およびパルス送入中の流速25sccmの空気を前駆体として使用した。Ru(thd)₂を反応器内の開放容器から100℃で気化させた。ルテニウム膜を薄いAl₂O₃膜で被覆した5×5cm²のホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。堆積温度は350または400℃のいずれかで、堆積速度はそれぞれ0.40および0.35Å/サイクルであった。これらの堆積速度はRu(Cp)₂で得たものと匹敵する。抵抗は17~18μΩcmであった。XRD測定によると、膜は多結晶性のルテニウム金属であった。

【0080】実施例11

ルテニウム薄膜の堆積実験をフロー式F-120 ALD反応器(ASM Microchemistry)中で実施した。ビスー(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)ルテニウム(II)(Ru(thd)₂)および30%の過酸化水素水溶液を前駆体として使用した。Ru(thd)₂を反応器内の開放容器から120℃で気化させた。過酸化水溶液を室温に保ち反応器内にニードルおよびソレノイド・バルブを通して導入した。ルテニウム膜を薄いAl₂O₃膜で被覆した5×5cm²のホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。堆積速度を400~500℃の間で変化させた。膜の堆積速度はRu(Cp)₂からの堆積よりも低かった。XRD測定によると、膜は多結晶性のルテニウム金属であった。

50 【0081】実施例12

白金薄膜をフロー式F-120 ALD反応器(ASM Microchemistry)中で堆積させた。

(トリメチル)メチルシクロペンタジエニル白金(Pt TMCp)および空気(パルス送入中の流速25 sccm)を前駆体として使用した。Pt TMCpを反応器内の開放容器から21℃で気化させた。白金膜を薄いAl₂O₃膜で被覆した5×5 cm²のホウ珪酸ガラス基板上に堆積させた。成長温度は300℃であった。さらに250℃でのPt膜の堆積も試験した。

【0082】白金前駆体のパルス長は0.5秒、白金前駆体をパルス送入した後のバージは1.0秒であった。空気パルスのパルス長は0.5から2.0秒まで変化させ、その後のバージは2.0秒であった。サイクルの総計は1500回であった。

【0083】空気パルスの長さが0.5秒のとき白金膜はほとんど堆積しないことが判明した。しかし、空気パルスの長さわずか1.0秒で堆積速度0.35 Å/サイクルの均一な膜の成長が得られた。膜の抵抗を測定した。結果を表9に示す。

【0084】表9 白金薄膜の抵抗及び堆積速度における空気パルス長の影響

| 空気パルス長(s) | 抵抗(μΩcm) | 堆積速度(Å/サイクル) | 厚さ(nm) |
|-----------|----------|--------------|--------|
| 1.0 | 13.9 | 0.35 | 52 |
| 1.5 | 12.4 | 0.43 | 65 |
| 2.0 | 12.6 | 0.45 | 68 |

基板全体にわたり膜の厚さの変化は無視できた。4 cmにわたる厚さの変化は使用した測定方法の精度、すなわち±1 nmの範囲内であった。

【0085】実施例13

白金膜を実施例12に述べたように300℃で堆積させた。白金前駆体のパルス長は0.5秒、続くバージは1.0秒であった。空気パルスのパルス長は1.0秒、その後のバージは2.0秒であった。堆積速度に及ぼすサイクル数の総計の影響を1500、2250、3000サイクルで試験した。膜の抵抗および厚さを測定し *

*た。結果を表10に示す。

【0086】表10 白金薄膜の抵抗及び堆積速度におけるサイクル数の影響

| サイクル数 | 抵抗(μΩcm) | 堆積速度(Å/サイクル) | 厚さ(nm) |
|-------|----------|--------------|--------|
| 1500 | 13.9 | 0.35 | 52 |
| 2250 | 12.4 | 0.39 | 78 |
| 3000 | 11.5 | 0.35 | 108 |

【0087】前述の発明を、ある好ましい実施形態について説明したが、当分野の通常の技術者にとっては他の実施形態も明らかであろう。さらに、特定のプロセス・フローおよび構造に関して説明したが、当業者ならば本明細書に開示された方法を利用するようなスキームの変形例もあることを認識するであろう。加えて、本明細書の開示を考慮し、他の組み合わせ、削除、置き換え、および変更は当業者には明らかであろう。したがって、本発明は好ましい実施形態の詳説によって制限されるものではなく、代わりに付随する特許請求を参照することによって明確にされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ルテニウム前駆体の気化温度に関するルテニウム薄膜の堆積速度および抵抗を示す図である。

【図2】成長温度に関するルテニウム薄膜の堆積速度および抵抗を示す図である。

【図3】導体ベグを形成する前のDRAMキャパシタの構造の側面略図である。

【図4】導体ベグの形成およびキャパシタ薄膜堆積後のDRAMキャパシタの構造の側面略図である。

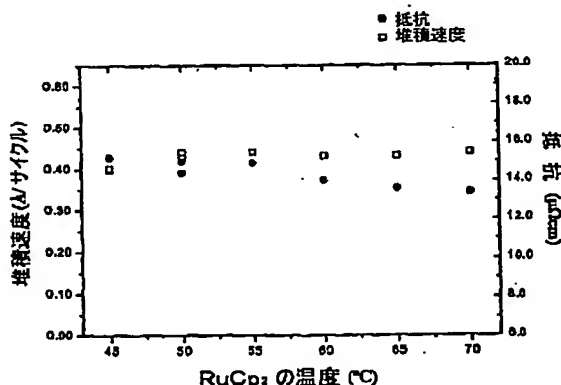
【図5】キャパシタ穴を形成する前のDRAMキャパシタの構造の側面略図である。

【図6】キャパシタ穴の形成およびキャパシタ薄膜堆積後のDRAMキャパシタ構造の側面略図である。

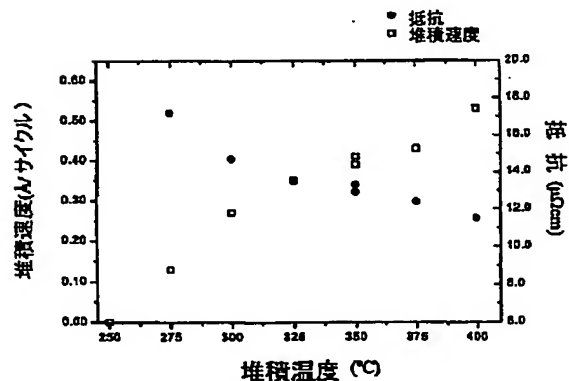
【図7】DRAM溝形キャパシタの構造の側面略図である。

【図8】非磁性分離体膜の位置を示す磁性記録プレート側の側面略図である。

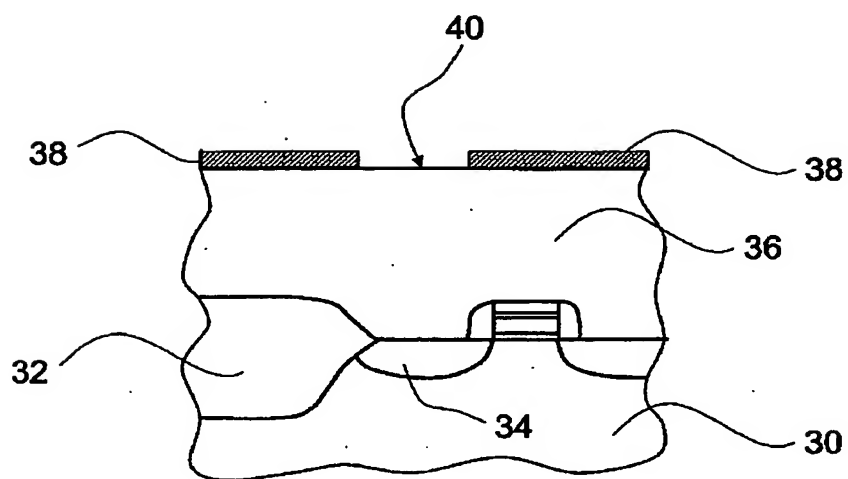
【図1】



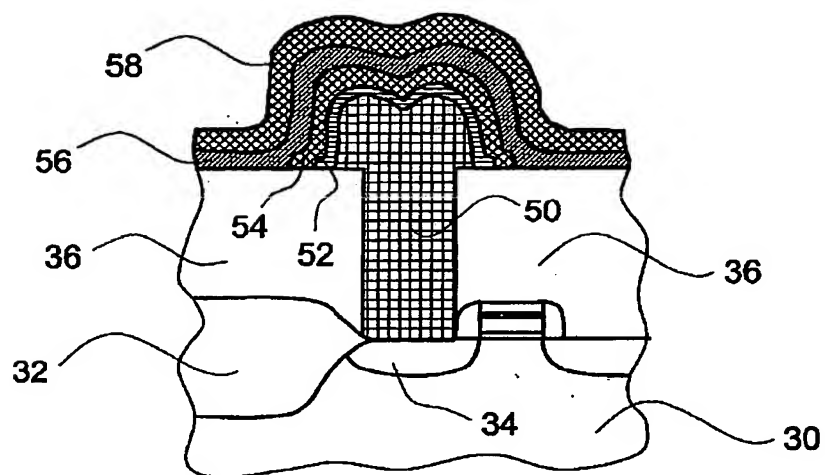
【図2】



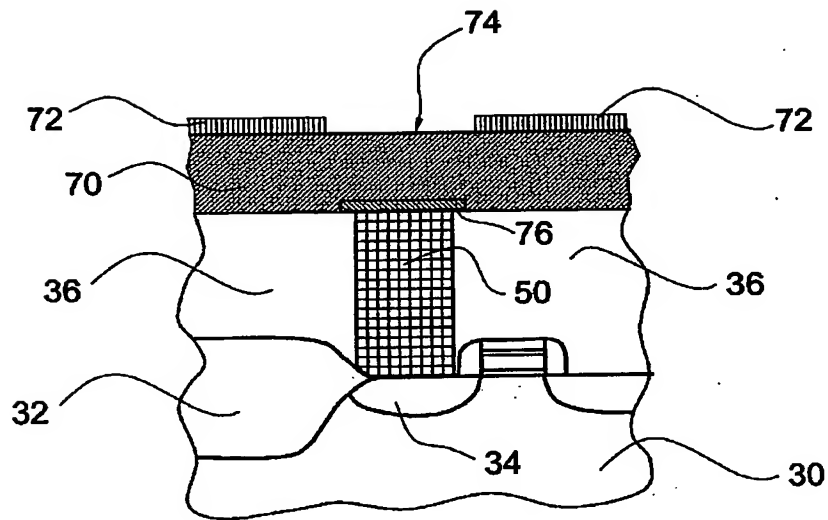
【図3】



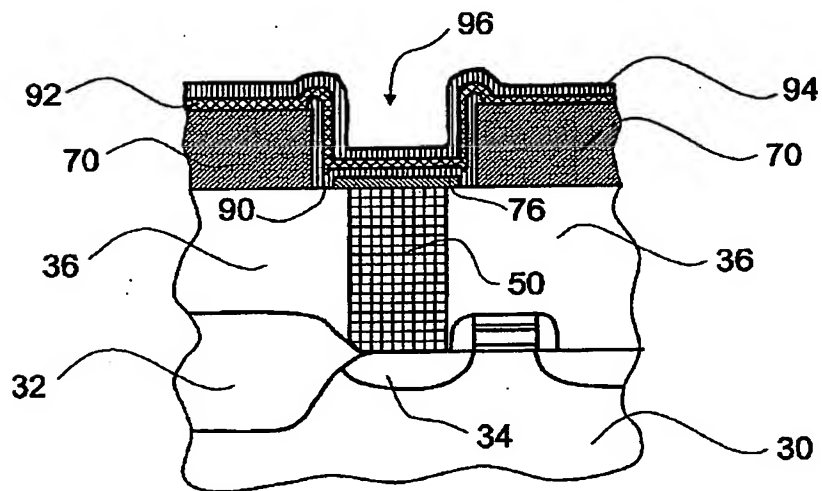
【図4】



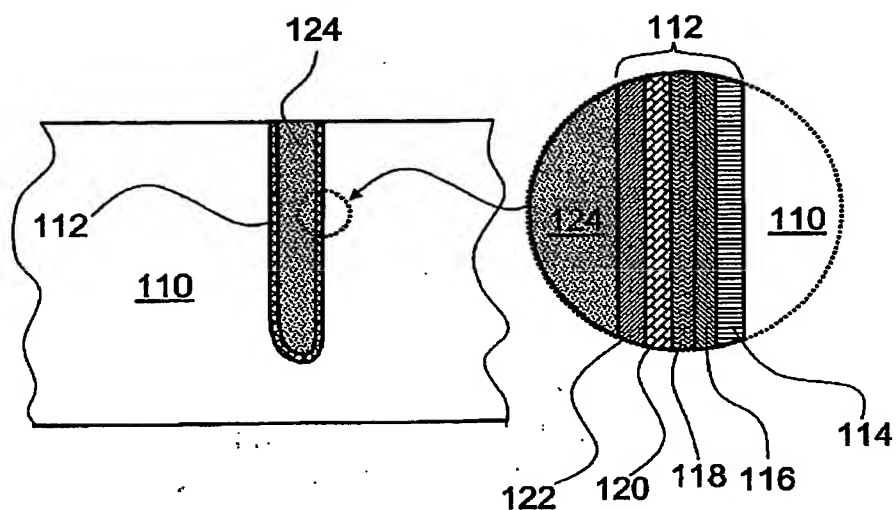
【図5】



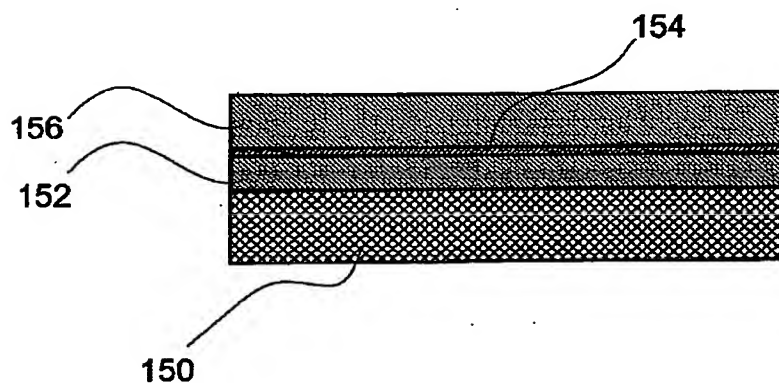
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I
H 0 1 L 27/10

キーワード (参考)

6 5 1
4 4 7

(72)発明者 ベトラ アレン
フィンランド, F I N - 00390 ヘルシン
キ, ヴェンハ ヘメーンキレンティエ 23
a s 2

(72)発明者 ミッコ リタラ
フィンランド, F I N - 02200 エスボー,
フハンヌスメキ 4 A 2

(72)発明者 マルック レスケレ
フィンランド, F I N - 02130 エスボー,
ラウデューンティエ 19 D

F ターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA01 BA17 BA18
BA29 BA38 BA42 BA43 BA46
BB12 CA04 CA12 EA03 FA17
JA01 LA15 LA20
5D112 AA05 AA06 AA24 FA01 FA09
5F083 AD15 AD31 AD42 FZ10 JA02
JA06 JA14 JA35 JA38 JA39
JA40 JA42 PR21